

München, 1960.

**Untersuchungen über die blasenfreie
Einbettung von Felsenbeinen in
Gießharze**

Karl Donatin



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AUS DER KLINIK UND POLIKLINIK FÜR HALS-, NASEN- UND OHREN-
KRANKHEITEN DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Direktor: Prof. Dr. A. Herrmann

**Untersuchungen über die blasenfreie
Einbettung von Felsenbeinen in
Gießharze**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
verfaßt und einer
Hohen Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Karl Donatin
aus Falkenau/Eger, CSR

München 1960

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Referent:	Professor Dr. K. MÜNDNICH
1. Korreferent:	Professor Dr. A. HERRMANN
2. Korreferent:	Professor Dr. Dr. J. HEISS
Dekan:	Professor Dr. H. SCHWIEGK

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1960



MEINEN ELTERN GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	7
II. Geschichte	8
III. Chemie der verwendeten Chemikalien	13
1. Kunstharze	13
A. Allgemeine Chemie der Polyesterharze	13
a) Geschichte	13
b) Polymerisation	13
c) Polymerisationsmechanismen	14
B. Leguval - Typen	15
C. Palatal - Typen	16
2. Katalysatoren	17
3. Beschleuniger	18
4. Allgemein verwendete Chemikalien	19
IV. Eigene Versuche	21
1. Präparatevorbereitung	22
2. Leguval - Versuche	22
3. Palatal - Versuche	34
4. Diskussion der Leguval- und Palatalversuche	38
V. Versuchstabellen	39
VI. Zusammenfassung	55
VII. Literaturverzeichnis	57
VIII. Lebenslauf	62

EINLEITUNG

Seit einigen Jahren werden Kunststoffe zur Gewebeeinbettung verwendet. Die Elektronenmikroskopie trug besonders zur Darstellung von Gewebeschnitten bei, wobei Plexiglas als Einbettungsmittel gewählt worden war. Die ersten Versuche scheiterten jedoch an der Blasenbildung, die beim Härtungsvorgang auftrat und die Einschlüsse unbrauchbar machte. Grössere Knochenteile konnten bisher nur unentkalkt geschnitten, kalkhaltige Knochen konnten nur geschliffen werden. Hierbei ist es nicht möglich, die genaue Struktur desselben Knochen in mehreren parallelen Ebenen zu zeigen.

In einer bisher noch nicht veröffentlichten Arbeit hat ZÜHLKE recht gute Einbettungsergebnisse mit Methacrylaten erzielen können.

Es wurde nun zur Aufgabe gestellt, diese Einbettungsversuche auch auf handelsübliche Polyesterharze auszudehnen. Es sollten menschliche Felsenbeine so in diesem Kunststoff eingeschlossen werden, dass die Struktur in Serienschnitten dargestellt werden konnte.

Das Hauptaugenmerk sollte dabei weniger auf die Ummantelung des Einbettungsobjektes als vielmehr auf die restlose Durchtränkung des an anatomischen Besonderheiten so reichen Os temporale gerichtet werden. Die von den zahlreichen Autoren angeführten Arbeiten beschäftigten sich mit nur einer Ausnahme mit rein konservierender Präparateeinbettung.

Verwendet wurden für die anfänglichen Kleinversuche und später für die eigentliche Einbettung der Felsenbeine die ungesättigten Polyestergiessharze der Firmen "Farben Bayer", die unter dem Fabriknamen Leguval bekannt sind und Giessharze der "Badischen-Anilin-und-Sodafabrik" mit der Firmenbezeichnung Palatal. Dazu die entsprechenden Katalysatoren. Als Beschleuniger verwendet der Verfasser die von den "Elektrochemischen Werken München" empfohlenen Produkte.

GESCHICHTE

Schon sehr frühzeitig entstand in verschiedenen Wissenszweigen, besonders aber in der Zoologie, Botanik und Pathologie der Wunsch, besonders demonstrative und seltene Präparate in toto oder nur teilweise in ihrem natürlichen Zustand zu konservieren, um sie so als Anschauungsmittel verwenden zu können.

In früherer Zeit verwendete man dazu Standgefässe aus Glas, in denen die Präparate nach einer vorherigen Fixierung in Formaldehyd in Alkohol aufbewahrt wurden. Die Gefahr des Verlustes durch Bruch der Gläser war damit immer gegeben.

Man suchte daher nach anderen Konservierungsmöglichkeiten, nach einem Stoff, der sich aushärten liess und das Objekt vollkommen ummantelte. Man fand ihn in dem 1937 von "Bayer" herausgebrachten "Celodal".

Celodal ist ein Harnstoff-Formol-Kondensationsprodukt. Die ersten Versuche wurden von HOEPKE in dieser Richtung unternommen. Dabei wurde Celodal hauptsächlich zur Einbettung mikroskopischer Präparate herangezogen. Schwierigkeiten bereitete die hohe Viskosität des Einbettungsmaterials. Luftblasen, die beim Anteigen des Einbettungsgemisches mit eingerührt worden waren, konnten nur in den seltensten Fällen entweichen.

Dieser Nachteil, die hohe Viskosität des Celodals, wurde von BERNINGER dahingehend beeinflusst, dass er dem Kunststoffansatz einen höheren Anteil Formol beimgab. Dadurch gelingt es, auch stark zerklüftete Objekte blasenfrei einzubetten. Trotzdem kann der Verfasser besonders die bei grossen Objekten auftretenden Störungen im Kondensationsablauf nicht beherrschen.

TISCHLER schuldigt für diese Erscheinung den bei der Vorbereitung in den Objekten restierenden Alkohol an. Das Einbettungsverfahren wird dahingehend abgeändert, dass nach der Entwässerung der Präparate der Alkohol durch ein mehrmaliges Einbringen in ein Formol - Celodal - Gemisch, dem noch kein Härter zugesetzt ist, verdrängt wird.

Auch in neuer Zeit greift man bei bestimmten Konservierungsmassnahmen wieder zu dem inzwischen verbesserten Celodal zurück.

So hebt HARMS besonders hervor, dass sich Celodal speziell zur Einbettung von fetthaltigen Präparaten eignet, da bei der Aushärtungsphase dieses Kunststoffes keine exotherme Wärme entsteht, wie es sonst bei Polyesterharzen und Methacrylaten der Fall ist.

Trotzdem scheinen einige Mängel des Celodals nicht zu umgehen sein. SEIFERT, HARMS, SCHEUERMANN und PETERS berichten über eine gewisse Farbunbeständigkeit der eingeschlossenen Objekte. Diesen Fehler sucht SEIFERT durch eine Zwischenbehandlung der Präparate nach dem Spalteholzverfahren, bzw. nach dem Kaiserling- und Joresverfahren auszuschalten.

PETERS vermeidet die Farbänderung dadurch, dass er die Objekte unmittelbar nach der Entnahme verarbeitet. Er lässt seine Objekte nur lufttrocknen und bettet sie dann ohne weitere Vorbereitung ein. Sofern Myoglobin im Präparat enthalten war, kam es zu keiner Verfärbung. Anders beim Hämoglobin, hier trat schon beim Trocknen eine schwärzliche Färbung auf. Vermutlich ist die Stabilität des Myoglobins gegenüber dem Celodal erheblich grösser als die des Hämoglobins.

Ein weiterer Nachteil der Celodaleinbettung ist der, dass alte Celodalblöcke unansehnlich werden. Für diese Rissbildungen macht HARMS die kinetische Energie des im Celodal enthaltenen Kristallwassers verantwortlich. Wenn zuviel Wasser verlorengeht, kommt es zu Volumenskontraktionen und damit zu einem Ablösen des Celodals von den Glaswänden der Ummantelung. HARMS überzieht daher die alten Celodalblöcke mit einem Polyesterharzmantel.

Ähnlich behandelt PETERS seine einzubettenden Objekte. Der Verfasser konservierte mit dieser Methode Fleisch- und Organteile. Durch die Anwendung dieser zweizeitigen Einbettung wurden die Vorteile des Celodals wie Farberhaltung und keine besonderen Vorarbeiten an den Objekten mit den positiven Eigenschaften der Polyesterharze wie Formerhaltung der Objekte und völlige Aushärtung, kombiniert.

Wenngleich Celodal wegen seiner verhältnismässig einfachen Verarbeitung in der Einbettungstechnik seinen festen Platz halten wird, werden in neuerer Zeit immer öfter Giessharze, und zwar ungesättigte Polyesterharze zu Konservierungszwecken herangezogen. Wie auch beim Celodal gingen hier die ersten Arbeiten von Entomologen aus.

So erschienen aus der Zoologie und Botanik einige Arbeiten über Kunststoffeinbettung, von denen ich vor allem die von SCHEUERMANN und TAUBÖCK erwähnen möchte.

KAMPMEIER und HAVILLAND führten 1948 Versuche mit Castolite aus, einem Giessharz aus der Reihe der ungesättigten Polyesterharze.

RAIZENNE berichtet 1949 über seine Erfahrungen bei der Einbettung mit Polyesterharzen. Er erwähnt dabei eine gewisse Unsicherheit in der Farberhaltung. Er führt das Erblässen der eingebetteten Objekte auf die Einwirkung von direktem Sonnenlicht zurück, während andere Autoren den im ausgehärteten Harz noch vorhandenen Sauerstoff anschuldigen. Das Problem der Farberhaltung zieht sich wie ein roter Faden durch alle Veröffentlichungen auf diesem Gebiet.

Wie RAIZENNE referiert auch PETERS über Schwierigkeiten in der Farberhaltung der eingeschlossenen Objekte. Die Änderung erfolgt nicht durch den Kunststoff an sich, auch nicht durch Katalysator und Beschleuniger. PETERS und GOSLAR machen dafür die erhebliche Selbstanwärmung des Gemisches beim Polymerisa-

tionsvorgang verantwortlich. Um diese Erscheinung zu vermeiden, und ein Bleichen der Präparate zu verhindern, behandelt PETERS vor der Einbettung die Objekte mit Palatinechtrot BEN der Badischen-Anilin-und-Sodafabrik.

Unangenehm machten sich diese Fehler bei der Einbettung von Schmetterlingen bemerkbar, (PETERS). Das Verblässen der Einbettungsobjekte führt MÜLLER auf die bleichende Wirkung der Giessharze selbst zurück.

Einen vollkommen neuen Gesichtspunkt zu diesem Thema bringt HENKEL. Er vermutet, dass die Präparate in ihrem Brechungsindex so dem Einbettungsmittel angeglichen werden, dass Einzelheiten nicht mehr festgestellt werden können.

Nach BRUNNER soll das Bleichen der Präparate auf die Wirkung der mitverwendeten Peroxyde zurückgeführt werden.

Das Problem der Farberhaltung bei der Einbettung mit Polyesterharzen hatte zu diesem Zeitpunkt soviel Schwierigkeiten bereitet, dass sogar Herstellerfirmen von Harzen Anweisungen zur Vermeidung dieser Fehlerquellen gaben.

Zur Farberhaltung bei der Einbettung biologischer Objekte empfehlen die "Chemischen Werke Hüls AG" höchstens ein Prozent eines Peroxydes zu verwenden. Grössere Mengen Peroxyds gefährden die Farbe des Gegenstandes. Wenn auch die geringere Katalysatormenge eine längere Verarbeitungszeit erfordert, so ist es von Vorteil für das Vermeiden von inneren Spannungen im Polymerisationskörper.

Ein weiteres Problem, das bei der Einbettung mit Harzen auftrat, waren die beim fertig auspolymerisierten Kunststoff auftretenden Blasen und Spannungsrisse im Polymerisationsgut.

Über diese Erscheinungen berichtet HEDEGARD. Er bettet in Plexiglas ein und erwähnt die immer wieder im Polymerisationsprodukt auftretenden Luftblasen.

Die gleichen Erfahrungen mit Plexiglas macht JACOB. Er stellt seine Arbeiten daher auf ungesättigte Polyesterharze um. HEDEGARD und JACOB sehen die Ursache in Polymerisationsfehlern beim Härungsablauf.

Die im Augenblick des Abbindevorganges entstehende exotherme Wärme ist nach PETERS der Grund, der infolge innerer Spannungen zu Rissbildungen der Polymerisate führt. Der Wärmestau ist umso höher, je grösser die Menge des auspolymerisierten Harzes ist. Er bettet die Präparate durch schichtweises Übergiessen ein und leitet die dabei noch entstehende Wärme mit Hilfe eines Wasserbades ab.

Dieses Verfahren schien sich als sehr zweckmässig erwiesen zu haben, sodass es PETERS und BRUNNER auch in späteren Arbeiten immer wieder hervorheben.

Die gleiche Ansicht hinsichtlich der Entstehung von Polymerisationsfehlern vertritt GOSLAR. Auch er warnt vor übermässigen Polymerisationstemperaturen. Um die

Temperatur von Anfang an niedrig zu halten, mischt MÜLLER der Polymerisationslösung einen Anteil Aceton bei. Das Giessharz wird durch den Zusatz von Aceton heller und entwickelt dabei schliesslich eine geringere Polymerisationswärme. MÜLLER lehnt eine Kühlung im Wasserbad ab, da die Form hier nur von aussen gekühlt wird, er bevorzugt eine Kühlung im Abzug.

Die zu rasche Abkühlung der Polymerisationskörper nach Erreichen der maximalen Polymerisationswärme will BRUNNER für das Entstehen von Rissbildungen angeschuldigt wissen.

Um Rissbildungen im fertigen Polymerisat zu vermeiden, rät TSCHAKERT, die Formen beim Erstarren keinen Erschütterungen auszusetzen, da es sonst zu Schliebenbildungen kommt.

Während die vorher erwähnten Autoren Unstimmigkeiten im Polymerisationsablauf durch Beeinflussung der Polymerisationswärme eliminieren wollen, schaltet GOSLAR diese Fehler durch eine besondere Vorbehandlung der Einbettungsobjekte aus. Das fixierte Präparat soll vor der Einbettung in ein Medium gebracht werden, welches an der Grenzfläche zwischen Einbettmasse und Objekt weder störende Reaktionen noch Trübungen hervorruft, andererseits das im Präparat vorhandene Wasser ohne Schrumpfungerscheinungen zu verdrängen oder zu binden vermag. Der Verfasser verwendete zu diesem Zweck hochkonzentrierte Rohrzuckerlösung. Dieser Vorgang hatte den Zweck, das im Präparat befindliche und nicht gebundene Fixierungsmittel zu verdrängen und andererseits auch durch den hohen osmotischen Druck das Wasser im Objekt festzuhalten. Als geeignetes Lösungsmittel benutzte GOSLAR Jores-II-Lösung. Die Lösung besteht aus 180 g Natriumacetat H_2O frei, 300 g Glycerin und 600 g H_2O , wobei sich das Glycerin günstig auf den Polymerisationsvorgang auswirken soll.

Eine Zwischenbehandlung der Einbettungsobjekte wird ebenfalls von BRUNNER durchgeführt.

MÜLLER erweitert die Vorbehandlung der Präparate dadurch, dass er sie nach der Fixierung und Entwässerung in Aceton einlegt.

Optisch hochwertige Polymerisationsergebnisse erzielt SELZLE, dass er nach der üblichen Vorbereitung eine Durchtränkung der Präparate mit wasserunlöslichen Flüssigkeiten vornimmt. Durch den hohen Brechungsindex wird das Objekt durchsichtig. SELZLE verwendet bei der Einbettung entwässerter Objekte das Monostyrol als Intermedium. Monostyrol hat dazu noch den Vorteil, dass es vielen Polyesterharzen bis zu 15 % beigegeben werden kann. Die Viskosität der Polyesterharze verringert sich dadurch bedeutend. Das Miteinschliessen von Luftblasen wird sicher vermieden. Eine Verminderung der mechanischen und chemischen Eigenschaften tritt bei der angegebenen Verdünnung nicht auf. An die Vorbereitung mit Monostyrol schliesst SELZLE noch eine Durchtränkung mit reinem Polyesterharz an, dem kein Härter zugefügt ist.

Monostyrolzusätze finden sich auch noch bei TSCHAKERT. Daneben legt TSCHAKERT noch besonderen Wert darauf, dass feuchte Präparate vor der Einbettung in ein Intermedium gebracht werden, das sich mit dem Harz verträgt. Der Verfasser empfiehlt Jores-II-Lösung, Formol und Alkohol sind durch Äther und Aceton zu entziehen.

Die vielfältigen Methoden um Fehler beim Polymerisationsvorgang auszuschließen, andererseits die ständig wechselnden vorbereitenden Massnahmen in der Präparatevorbereitung lassen erkennen, dass ein für einen bestimmten Zweck entwickelter Verarbeitungsmodus eines Harzes in keinem Fall auf jede Konservierungsart übertragen werden kann.

BARTHEL und mit ihm die Hersteller der ungesättigten Polyesterharztypen weisen darauf hin, dass für jeden speziellen Verwendungszweck nur ganz bestimmte Typen von Harzen herangezogen werden können. Und auch dann muss sich der Verarbeitende erst mit der Eigenart des betreffenden Kunststoffes auseinandersetzen, ehe er den Kunststoff seinem speziellen Aufgabengebiet zuführt. Misserfolge sind sonst nicht zu vermeiden.

CHEMIE DER UNGESÄTTIGTEN POLYESTERHARZE

Geschichte

In den letzten Jahren hat die Kunststoffindustrie einen grossen Aufschwung genommen. Kunststoffe finden heute Eingang in immer neue Anwendungsgebiete. Diese Entwicklung begann mit der Entdeckung des Celluloids und des Vulkanfiebers.

Die erste Celluloidfabrik wurde schon im Jahre 1872 errichtet. Im Jahre 1904 begann die Kunstharzproduktion, in den Jahren 1905 bis 1910 fand Baekeland den Weg zur Verwertung der Phenolharze, 1911 kam das Zellglas hinzu und 1912 wurde die Herstellung von Celluloseäthern aufgenommen. Im Jahre 1925 wurde das erste Harnstoffharz entwickelt (FRANKHE und STOECKHERT).

In den letzten Jahren hat die Kunststoffindustrie dank der Polyesterharze einen erneuten Aufschwung genommen. Diese Kunststoffe finden heute Eingang in immer neue Anwendungsgebiete. Auch für die Präparateeinbettung scheinen sie prädestiniert zu sein, da sie den modifizierten Naturstoffen wie Celluloseestern- und Äthern in Form und Farbbeständigkeit überlegen sind.

Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition

Die Herstellung von Kunststoffen erfolgt nach drei verschiedenen Reaktionsschemen:

- a) Polykondensation
- b) Polymerisation
- c) Polyaddition

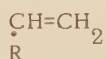
- a) Bei der Polykondensation erfolgt die Verknüpfung zweier monomerer Moleküle unter Abspaltung eines niedermolekularen Reaktionsproduktes, z.B. Wasser, Chlorwasserstoff, Ammoniak usw. Besonders kennzeichnend für diesen Reaktionstyp ist, dass die Reaktion im Gegensatz zur Polymerisation stufenweise durchgeführt werden kann. Der Aufbau der hochmolekularen Stoffe kann beliebig oft unterbrochen werden und wieder in Gang gesetzt werden. (Kunststofflexikon). Als Beispiel für die Polykondensations-Kunststoffe seien die Phenol-Formaldehydharze und die Harnstoff-Formaldehydharze angeführt.
- b) Durch Polymerisation gewonnen werden sämtliche Kunststoffe, deren Monomere die Vinylgruppe ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) enthalten. Es handelt sich hier um die grosse Zahl der Thermoplasten wie Polymethacrylsäureester u. a. m. Aber auch die Härtung von ungesättigten Polyesterharzen erfolgt durch einen Polymerisationsvorgang. (Kunststofflexikon).
- c) Als klassisches Beispiel für die Polyaddition sind die Isocyanit-Kunststoffe anzusehen. Man versteht unter Polyaddition heute die Aneinanderlagerung zweier

verschiedener Komponenten ohne Mitwirkung von $C=C$ - Doppelbindungen, jedoch unter Wanderung von Wasserstoff-Atomen (FRANKHE und STOECKHERT).

Im folgenden sollen die einzelnen Vorgänge der Polymerisation erörtert werden.

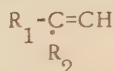
Polymerisationsmechanismen

Nur Verbindungen mit einer ungesättigten Gruppe sind zur Polymerisation fähig. Besonders ausgeprägt ist diese Eigenschaft bei den Stoffen der allgemeinen Struktur



Vinylderivate

oder



Vinylidenderivate

Die Polymerisation erfolgt in der Regel unter dem Einfluss von Katalysatoren oder Wärme oder beiden (E W M). Sie ist eine Kettenreaktion, die in drei Stufen verläuft:

- 1) Startreaktion
- 2) Wachstumsreaktion
- 3) Abbruchreaktion

Als Zwischenprodukt treten im Wachstum begriffene Ketten mit mindestens einem reaktionsfähigen Kettenende auf. Es können aber auch verschiedene Monomere zu einem Polymeren zusammentreten. Dieser Vorgang wird als Mischpolymerisation bezeichnet (E W M, Bayer - Kunststoffe). Die Polymerisation von Monomeren zu makromolekularen Stoffen kann durch zwei verschiedene Reaktionsmechanismen entstehen:

a) Ionenkettenpolymerisation

Diese beruht darauf, dass durch den Einfluss gewisser Substituenten eine Doppelbindung anionisch oder kationisch polarisiert wird und in dieser Form eine elektrophile oder eine nucleophile Gruppe anlagert. Aus der ungesättigten Gruppe des Monomeren wird dann entweder ein Kation oder ein Anion, das seinerseits wieder ein zweites Molekül anlagern kann (E W M, Firmenschrift Bayer und BASF).

Die in dieser Arbeit verwendeten Kunststoffe polymerisieren jedoch nach der Radikalkettenpolymerisation aus.

b) Radikalkettenpolymerisation

Die Radikalkettenpolymerisation kann zwar ohne Zusatz von Katalysatoren nur mit Wärme erfolgen, doch führt die rein thermische Polymerisation selten zu befriedigenden Ergebnissen. Meistens wird daher ein Katalysator verwendet.

Ausgelöst wird die Radikalkettenpolymerisation durch Anlagerung eines Radikals an ein monomeres Molekül (Startreaktion). Dieses wird dadurch zu einem Radikal, an das sich in rascher Folge weitere Monomere anlagern (Wachstumsreaktion) (E W M).

Die Polymerisation ist thermodynamisch gesehen eine exotherme Reaktion. Um die Reaktion unter Kontrolle zu halten, muss diese Wärmemenge durch geeignete Kühlung abgeführt werden (Bayer - Kunststoffe).

Chemie der verwendeten Polyesterharz-Typen

Verwendet wurden für die Versuche die Polyestergiessharze der Farbenfabriken Bayer und ein Harztyp der BASF.

1) Das Bayer-Giessharz "Leguval"

Die Leguvalmarken gehören chemisch in die Klasse der ungesättigten Polyester. Diese ungesättigten Polyester sind normalerweise aus gesättigten Dicarbonsäuren und Polyalkoholen aufgebaut, sowie aus einem mehr oder weniger grossen Anteil ungesättigter Bausteine, wie z.B. Maleinsäure oder Fumarsäure.

Die Härtung verläuft nach dem Prinzip einer Polymerisation. Hierbei werden infolge Mischpolymerisation Verbindungsglieder zwischen den einzelnen Polyester-molekülen gebildet, es tritt also gleichzeitig mit der Härtung eine vollkommene Vernetzung ein. Es werden also auch keine Nebenprodukte wie Wasser und Chlorwasserstoff frei. Ebenso brauchen keine Lösungsmittel entfernt zu werden, da die ursprünglich als Lösungsmittel dienenden monomeren Anteile mit einpolymerisiert werden. Die ursprünglich voneinander unabhängigen Einzelmoleküle gehen dabei eine chemische Bindung ein und rücken einander näher, d.h., es tritt bei der Härtung eine Schrumpfung ein. (Bayer-Kunststoffe, Arbeitsanleitung für Leguval).

Verarbeitet wurde in den Versuchen das Giessharz Leguval T 20. Zur Verfügung standen noch die Typen T 30, T 80 und K 25 R. Dabei weist der Buchstabe "T" daraufhin, dass diese Typen bei erhöhter Temperatur härten, also in Wärme, während der Buchstabe "K" auf das Arbeiten in Kälte - bei Raumtemperatur - hindeutet.

Um die Härtung dieses Giessharzes in Gang zu bringen, ist die Zugabe eines Polymerisationskatalysators erforderlich. Als solche dienen organische Peroxyde. Zur Aktivierung der Katalysatoren sind im allgemeinen Wärme bzw. Beschleuniger erforderlich.

Typenbeschreibung:

- a) Leguval T 20: Leguval T 20 ist ein warmhärtendes Polyesterharz, es kann jedoch mit dem Redoxsystem auch kaltgehärtet werden. T 20 besitzt eine sehr hohe Viskosität. Die Eigenfarbe ist leicht strohgelb.
- b) Leguval K 25 R: Leguval K 25 R ist für die Kalthärtung vorgesehen. Es benötigt lediglich den Zusatz eines organischen Peroxyds. Die Viskosität ist gegenüber T 20 wesentlich herabgesetzt. K 25 R besitzt eine leicht bräunliche Eigenfarbe. Ein Nachteil dieses Giessharzes ist, dass infolge der kurzen Polymerisationszeit, die beim Mischvorgang mit eingerührten Blasen nicht schnell genug entweichen können und dadurch die Qualität des auspolymerisierten Harzes leidet.

Der flüssige Ausgangszustand der Leguvalmarken und ihre leichte Aushärtbarkeit ohne Abspaltung von Nebenprodukten lassen eine ganze Reihe von Verformungsmöglichkeiten zu, die jedoch infolge der hohen Schrumpfung teilweise erheblich eingeschränkt werden. Der Anwendungsmöglichkeit der Harze ist also infolge des Schrumpfens beim Aushärten Grenzen gesetzt. Dieses trifft vor allem bei grösseren Teilen zu (Bayer-Kunststoff).

2) Das BASF-Giessharz "Palatal"

Chemisch nahezu gleichen Aufbau zeigt das Klarharz der Badischen-Anilin- und-Sodaabrik Palatal P 4. Hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung stellt Palatal P 4 eine Kombination von ungesättigten Polyestern und polymerisierbaren Verbindungen dar. Die ungesättigten Polyester werden durch thermische Veresterungen mit Polyalkoholen hergestellt. Sie sind nach dem Veresterungsgrad zähflüssige bis halbharte Harze, die zur Erzielung besonderer Eigenschaften und zwecks leichterer Verarbeitbarkeit in monomeren, polymerisierbaren Flüssigkeiten, z.B. Styrol, gelöst sind. Die Polymerisation des Giessharzes Palatal P 4 erfolgt unter Wärmeentwicklung, ausserdem tritt eine Volumkontraktion ein, die sich zwischen 6 und 9 Prozent bewegt.

Typenbeschreibung:

Palatal P 4: Das Giessharz Palatal P 4 kann sowohl heiss als auch kalt ausgehärtet werden, ist fast farblos und im Rohzustand dünnflüssig. (Arbeitsanleitung für das BASF-Giessharz Palatal P 4).

Palatal P 4 - Polymerisat ist gut beständig gegen Wasser und höhere ein- und mehrwertige Alkohole, nicht gegen niedere Alkohole. Um den Polymerisationsvorgang in Gang zu bringen, sind die gleichen Katalysatoren- und Beschleunigertypen erforderlich wie bei den Leguval-Typen.

Chemie der verwendeten Katalysatoren-Typen

Unter Katalysatoren versteht man im Sinne der Reaktionslehre einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion vergrössert (positiver Katalysator) oder verringert (negativer K.), ohne in die Reaktionsgleichung mit einzugehen oder das Reaktionsgleichgewicht selbst zu verschieben (Kunststofflexikon).

Wirkungsweise der Katalysatoren.

Die organischen Peroxyde lassen sich leicht an der -O-O-Bindung aufspalten. Da die organischen Peroxyde verhältnismässig instabile Verbindungen sind, zersetzen sie sich in der Wärme oder in Reaktion mit anderen Verbindungen leicht. Ausgangspunkt für den Zerfall ist also in der Regel die -O-O-Bindung. Durch die Spaltung dieser Bindung zerfallen die organischen Peroxyde in Radikale und leiten somit den Polymerisationsvorgang ein (E W M).

Man unterscheidet: a) anorganische Katalysatoren
b) organische Katalysatoren

a) Als anorganische Katalysatoren werden sehr oft Wasserstoffperoxyd und Kaliumpersulfat benutzt. Daneben kommen in kleineren Mengen noch Natriumperborat und Natriumpercarbonat in Frage. Die anorganischen Perverbindungen lösen die Polymerisation nach dem Radikalkettenmechanismus aus. Im Gegensatz hierzu bewirken Verbindungen wie Borfluorid, Hydroxylamin u.a. eine Polymerisation nach dem Ionenkettenmechanismus. (Siehe unter Polymerisationsmechanismen).

b) Bei der Verwendung organischer Peroxyde sind diese in Monomeren gelöst. Die Radikalbildung und damit Auslösung der Polymerisation mit Wasserstoffperoxyd wird durch gebildete Hydroxylradikale eingeleitet (E W M).

In chemischer Hinsicht können die organischen Peroxyde allgemein als Abkömmlinge des Wasserstoffperoxyds ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) aufgefasst werden. Die Wasserstoffatome werden dabei durch organische Gruppen ersetzt. Ist nur ein H-Atom des Wasserstoffperoxyds ersetzt, spricht man von Hydroperoxyden, während beim Ersatz der beiden H-Atome die eigentlichen Peroxyde resultieren. (Kunststofflexikon).

Aufzählung der verwendeten Katalysatoren:

- 1) Diacetylperoxyd
- 2) Methyläthylketonperoxyd
- 3) Benzoylperoxyd

1) Diacetylperoxyd wird nach Angaben der Hersteller für die Polymerisation von Vinylacetat verwendet. Es ist ein Katalysator für die Warmhärtung von unge-

sättigten Polyesterharzen bei Temperaturen von 60 - 80° Celsius. Er wird auch durch tertiäre Amine nur wenig beschleunigt.

- 2) Methyläthylketon-Peroxyd ist ein sehr aktiver Katalysator für Polyesterharze. Er ist besonders geeignet für die Kalthärtung in Verbindung mit Kobaltbeschleuniger, sofern keine lange Verarbeitungszeit erforderlich ist.
- 3) Benzolperoxyd ist ein sehr aktiver Polymerisationskatalysator, insbesondere für die Polymerisation von Vinylchlorid, Methylmethacrylat usw., sowie für die Warmhärtung von Polyestern. Benzoylperoxyd kann auch bei der Kalthärtung Verwendung finden, wobei es mit tertiären Aminen aktiviert wird (E W M).

Chemie der verwendeten Beschleuniger-Typen

Für die Kalthärtung von ungesättigten Polyesterharzen werden zur Aktivierung der Härtingsreaktion verschiedene Beschleuniger zugesetzt.

Wirkungsweise der Beschleuniger:

Da eine Kalthärtung mit organischen Peroxyden zu sehr langen Härtingszeiten führen würde, werden meist zusätzlich Beschleuniger verwendet, die einen rascheren Peroxydzerfall bewirken. Mit Hilfe von Beschleunigern lässt sich die Aktivierungsenergie erniedrigen, sodass bei Raumtemperatur genügend Peroxydmoleküle zerfallen. Der Nachteil eines zu hohen Beschleunigerzusatzes ist einerseits eine zunehmende Verfärbung des Giessharzes, andererseits härtet das auspolymerisierte Gisscharz an der Oberfläche nicht vollkommen aus.

Aufzählung der verwendeten Beschleuniger

- 1) Amin-Beschleuniger
- 2) Kobaltbeschleuniger

- 1) Der Amin-Beschleuniger dient vorwiegend der Aktivierung für die Kalthärtung von ungesättigten Polyesterharzen in Verbindung mit Benzoylperoxyd, und zwar in Mengen von 0,1 - 1 %. Er ist in Styrol gelöst. Dieses wird mit in das Giessharz einpolymerisiert.
- 2) Der CO-Beschleuniger dient als Beschleuniger für die Kalthärtung von ungesättigten Polyesterharzen mit Hydroperoxyden wie MAK-Peroxyd, Cyclohexanon-Peroxyd usw., und zwar in Mengen von 0,1 - 1 %, bezogen auf das Polyesterharz. CO-Beschleuniger ist ebenfalls in Styrol gelöst (E W M und Kunststofflexikon).

Zusatzchemikalien und ihre Bedeutung für die Kunststoffpolymerisation

1) Aceton:



Farblose, wassermischbare, brennbare, leichtflüchtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Wichtiges technisches Lösungsmittel für Celluloseester und Celluloseäther, für eine Reihe von Harzen und Polymerisaten. Darauf beruht auch seine plastifizierende Wirkung auf Polyesterharze. (GNAMM).

2) Alkohol:

Es handelt sich um eine organische Verbindung mit einer oder mehreren nicht aromatisch gebundenen Hydroxylgruppen. Die leichte Reaktionsfähigkeit (Veresterung und Verätherung) dieser Gruppe bedingt die wichtige Stellung des Alkohols als Zwischenprodukt bei Synthesen.

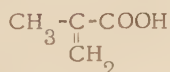
Die einfachsten Alkohole (Methyl- und Äthylalkohol) sind Lösungs- und Verdünnungsmittel für Kunststoffe (Kunststofflexikon).

3) Formaldehyd:

Formol ist eine 30 - 40 %ige Lösung des gasförmigen Formaldehyds in Wasser. Formol hat sich seit seiner Einführung in die histologische Technik als gebräuchlichstes Fixierungsmittel erwiesen.

Die fixierende Wirkung des Formols beruht auf einer Methylenierung der Eiweisskörper des Gewebes, d. h., Formaldehyd geht mit den Gewebe-eiweissen unter Wasserabspaltung eine Methylverbindung ein (ROMEIS).

4) Methacrylsäure und ihre Ester:



Darstellung aus Aceton und Blausäure. Die Monomere dienen der Herstellung von Polymethacrylaten und Mischpolymerisation. Polyesterharze können mit Methacrylsäure zur Erreichung einer niedrigeren Viskosität verdünnt werden (HOUWINK).

5) Methylbenzoat:

Benzoesaures Methyl ist eine farblose nicht unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft langsam und ohne Rückstände verdunstet. Methylbenzoat mischt sich mit Alkohol, Benzol und Xylol. Infolgedessen kann es auch zur Verdrängung von Alkohol aus entwässerten Präparaten herangezogen werden (ROMEIS und APÁTHY).

6) Stearin: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{COOH}$

Alipathische Säure der Paraffinreihe. Stearinsäure ist ein Bestandteil vieler pflanzlicher und tierischer Fette. Es ist sehr wenig wasserlöslich. Ein geringer Prozentsatz dem Polymerisationsgemisch zugesetzt, verhindert beim Polymerisat eine klebrige Oberfläche (KITTERL).

7) Styrol: $-\text{CH}=\text{CH}_2$

Siedepunkt 146° Celsius. Die technische Herstellung erfolgt aus Benzol und Äthylen über Äthylbenzol mit anschliessender Dehydrierung.

Styrol ist ein Ausgangsstoff für Polystyrol, sowie für eine grosse Anzahl von Mischpolymerisaten, von denen die technisch wichtigsten die synthetischen Kunststofftypen sind. Ferner ist Styrol eine Mischpolymerisationskomponente einer grossen Anzahl von Kunststoffdispersionen (HOUWINK).

Zudem wird Styrol als Intermedium zwischen Alkohol und Giessharz bei der Präparateeinbettung verwendet (SELZLE).

EIGENE VERSUCHE

A. Präparatvorbereitung

B. Eigene Polymerisationsversuche

A. Präparatvorbereitung:

Bei den Knochenteilen handelt es sich um Felsenbeine, die frischen Leichen entnommen waren.

Das Präparat wurde sofort zur Fixierung in 10 %ige Formollösung gebracht und darin zweimal eine Woche lang belassen. Anschliessend an die Fixierung wurde eine Entwässerung der Skeletteile vorgenommen. Sie wurde erst in 50 %igen, dann in 80 %igen, 90 %igen und schliesslich in absoluten Alkohol vorgenommen. Dabei wurde in den drei ersten Stufen eine Verweildauer von zweimal zwei Wochen als günstig empfunden. In der letzten Stufe wurde dreimal gewechselt in einem Abstand von je einer Woche. (Modifiziert nach SPALTEHOLZ).

Bis zur Entwässerung war die Vorbereitung aller Präparate einheitlich. Erst von hier an wurden sie den jeweiligen Versuchsergebnissen entsprechend variiert.

Diese Vorbereitungszeiten bei der Entwässerung bezogen sich auf die Felsenbeineinbettung. Bei den vorbereitenden Versuchen zur Austestung der verschiedenen Giessharzmischungen, bei denen es sich nur um kleine, etwa erbsengrosse Knochenteile handelte, wurden die Entwässerungszeiten sinngemäss reduziert.

Das Hauptaugenmerk bei der Weiterbehandlung nach den Alkoholstufen musste dann darauf hingichtet werden, den Alkohol wieder restlos aus den Knochenpräparaten zu entfernen, da dieser, auch wenn er nur in den geringsten Mengen zurückgelassen wird, eine empfindliche Störung des Polymerisationsvorganges hervorruft (GOSLAR). Der Alkohol musste also succesive von einem Mittel ersetzt werden, das reaktionslos in das Giessharz einpolymerisiert. SELZLE gibt als solches Mittel das Monostyrol an. Es wird als Intermedium bei der Einbettung entwässerter Präparate in Giessharze verwendet und kann dem Polyesterharz bis zu einem Prozentsatz von 15 % beigemischt werden ohne wesentliche Störungen im Polymerisationsverlauf hervorzurufen. Bei Zusätzen bis zu 15 % wird zudem die Viskosität wesentlich verringert. Das Miteinschliessen von Luftblasen wird dadurch fast mit Sicherheit vermieden. Eine Verminderung der mechanischen und optischen Eigenschaften tritt bei der angegebenen Verdünnung nicht auf.

Inwieweit allerdings diese vorbereitende Massnahmen genügen, wird sich erst im Laufe der einzelnen Versuche herausstellen, da der Verfasser wesentlich grössere und kompaktere Teile in Giessharz einbettet als SELZLE.

B. Eigene Polymerisationsversuche

Nach Anleitung und Angaben der Hersteller von Giessharzen wurden die von ihnen für ähnliche Arbeiten empfohlenen Giessharze, Katalysatoren und Beschleuniger verwendet. Dabei sollte geprüft werden, inwieweit die Gebrauchsanweisung, bzw. die einzelnen Rohstoffe selbst sich für die Verwendung zum Einbetten von Gewebsteilen eignen.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die Bayer-Giessharz-Typen Leguval auf ihre Verwendbarkeit hingepüft. In einer zweiten Versuchsanordnung sollte das Harz Palatal der Badischen-Anilin-und-Sodafabrik auf seine Brauchbarkeit bei der Präparateeinbettung hin untersucht werden.

a) Polymerisationsversuche mit den Bayer-Giessharz-Typen "Leguval"

1) Polymerisationsversuche mit

Leguval T 20, BP-Paste und AM-Beschleuniger
(Versuch 1 - 6)

Vorbemerkung: In der ersten Versuchsreihe mit dem Bayer-Giessharz Leguval T 20 sollten bei verschiedenen Ausgangsphasen die Polymerisationszeiten und die auftretenden Nebenerscheinungen untersucht werden. Die Knochenpräparate wurden wie vorher erwähnt vorbereitet. In den ersten Versuchsanordnungen wurden aus Rationalisierungsgründen Versuche mit kleinen Mengen an Giessharz durchgeführt. Da bei wiesen die versuchsweise eingebetteten Knochenpräparate durchschnittlich Erbsgrösse auf. Um genaue Vergleichsmöglichkeiten unter den einzelnen Versuchen zu haben, wurde die Menge des Rohgemisches so abgestimmt, dass jeweils 10 ccm des Harzansatzes auspolymerisiert wurden. Die Polymerisation erfolgte immer mit der gleichen Temperatur und unter den gleichen Druckverhältnissen. Die Abstimmung der einzelnen Giessharzgemische wurde auf einer Apothekerwaage vorgenommen.

Siehe Versuchstabelle Nr. 1!

Ergebnis: Die Polymerisationszeiten, das ist die Zeit bis zur vollkommenen Aushärtung des Harzgemisches, bewegen sich zwischen 30 Minuten und 20 Stunden. Um die Polymerisationszeiten zu verlängern, müssten nach den Ergebnissen sowohl der Katalysator- als auch der Beschleunigerzusatz reduziert werden. Ferner ist zu diesen Versuchen zu bemerken, dass infolge der kurzen Gelierzeiten die beim Mischvorgang mit eingeschlossenen Luftblasen nicht entweichen können. Um keine Luftblasen im auspolymerisierten Giessharz zu erhalten, darf die Gelierphase nicht vor zwei Stunden eintreten. Bei den Versuchen 17 und 18, die im Ausgangsstadium eine honigartige Konsistenz aufwiesen, waren bereits 90 Minuten nach dem Anmi-

schen keine Lufteinschlüsse mehr vorhanden. Diese Versuche polymerisierten verhältnismässig blasenfrei aus, doch zeigte sich die schwach gelbliche Eigenfarbe des Leguval T 20.

Die Polymerisationsversuche wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Die auftretende Wärme erreichte bei der Aushärtung zum Zeitpunkt der Gelatinationsphase Werte bis zu 80° Celsius.

Das Giessharzgemisch in dieser Zusammensetzungsart war aus einem weiteren Grund für die Einbettung von porösen Knochenteilen ungeeignet; die Masse wies eine zu hohe Viskosität auf, sodass die einzubettenden Objekte während der kurzen Zeit bis zur Gelierphase das Harz nicht in sich aufnehmen konnten.

Besser verhielten sich in dieser Hinsicht die Ansätze mit einem Zusatz von 15 % Styrol. Die Durchtränkung war aber ebenfalls noch ungenügend.

Ohne Nachhärten bei erhöhter Temperatur war zudem eine klebrige Oberfläche des auspolymerisierten Gusstückes vorhanden.

Folgerung: Um eine Verzögerung im Polymerisationsablauf zu erreichen, müssen die Katalysator- und Beschleunigerzusätze reduziert werden.

Ein Urteil über die Vorbereitung der Knochenobjekte mit Styrol konnte noch nicht gegeben werden, da die Knochenteile wegen der hohen Viskosität des Rohgemisches nicht mit dem Giessharz durchtränkt waren.

2) Polymerisationsversuche mit Leguval T 20 und Leguval K 25 R (Versuch 7 - 20)

Vorbe merkung: Über mechnaische und optische Qualitäten des auspolymerisierten Giessharzes lassen sich aus der ersten Versuchsanordnung als wesentliche Forderungen eine niedrigere Viskosität, verlangsamerer Polymerisationsablauf und eine geringere Eigenfarbe des Harzes ableiten.

Die Vorbereitung der Knochenteilchen erfolgt in der gleichen Weise wie in der ersten Versuchsanordnung.

Siehe Versuchstabelle Nr. 2!

Ergebnis: In der zweiten Versuchsreihe wurde wegen der niedrigeren Viskosität das Präparat Leg. K 25 R einbezogen. Dieses kalthärtende Giessharz weist zwar einen etwas gelblicheren Farbton auf als T 20, vermindert aber in Verbindung mit T 20 die Viskosität des angeteigten Giessharzgemisches. Es wurde ferner anstelle des Beschleunigers in Versuchsreihe 1 benutzt.

Die Viskosität ist bei den Ansätzen mit 20 % K 25 R-Zusatz geringfügig herabgesetzt.

aber schon bei einem Zusatz von 10 % und weniger konnte ein Unterschied gegenüber der Viskosität des reinen T 20 nicht mehr festgestellt werden.

Auch in dieser Reihe fanden sich bei allen Mischungen, deren Gelierzeit unter zwei Stunden lag, Luftblasen. Neu in dieser Versuchsreihe war die Aushärtung im Wasserbad. Die stark störenden Spannungsrisse, die in den Versuchen der ersten Untersuchungsreihe auftraten, konnten jedoch damit noch nicht beherrscht werden.

Folgerung: Mit einem bestimmten Zusatz von K 25 R kann zwar die Viskosität des Ansatzes vermindert werden, andererseits werden aber die Polymerisationszeiten durch K 25 R so verkürzt, dass eine blasenfreie Einbettung eines Knochenteilchens nicht möglich ist. Bei einem höheren Zusatz von K 25 R macht sich dessen gelblicher Farbton unangenehm bemerkbar.

Eine Aushärtung im Wasserbad bei 45⁰ Celsius scheint bei derartig kurzen Polymerisationszeiten unbrauchbar zu sein, da sie zu einer weiteren Verkürzung der Abbindevorgänge führt und damit zwangsläufig zu einer Verschlechterung der mechanischen und optischen Werte. Weitere Versuche mit K 25 R eignen sich also nur, wenn einerseits der K 25 R - Zusatz verringert wird und andererseits ein Verdünnungsmittel, wie es z.B. das Monostyrol ist, zugesetzt wird.

Einer Beurteilung entzieht sich auch in Versuchsreihe 2 die Präparatevorbereitung, da infolge der kurzen Polymerisationszeiten eine homogene Durchtränkung ausgeschlossen ist.

3) Polymerisationsversuche mit

Leguval T 20, K 25 R und Styrolzusätzen

(Versuch 56 - 79)

Vorbemerkung: In Versuchsreihe 3 wurde unter ähnlichen Bedingungen gearbeitet wie in Versuchsreihe 2. Lediglich wurde hier ein gewisser Styrolzusatz den Polymerisaten zugefügt. Dieser Zusatz sollte einmal die Viskosität herabsetzen, andererseits aber den Zeitraum bis zur Gelatinationsphase und zum fertig auspolymerisierten Kunststoff verlängern. Inwieweit sich dabei die mechanischen und optischen Werte des ausgehärteten Giessharzes verbessern lassen, gilt es zu untersuchen. Die Vorbereitung der Skeletteilchen ist die gleiche wie in Versuch 1 und 2.

Siehe Versuchstabelle Nr. 3!

Ergebnis: Am augenscheinlichsten bei dieser Versuchsreihe ist die Verlängerung der Polymerisationszeit. Während bei den vorhergehenden Versuchen der Polymerisationsvorgang unter günstigsten Umständen spätestens nach zehn Stunden abgeschlossen war, wurden hier Werte erzielt, die bei vier Tagen lagen. Als günstig war auch die Farbe des Polymerisates zu bezeichnen. Sie schwankt von schwach gelblich bis farblos. Allerdings finden sich hier noch schwerwiegende Nachteile.

Die Spannungsrisse an der Oberfläche und die Blasenbildung infolge der Schrumpfung bei der Polymerisation konnten nicht beherrscht werden. Ebenso stört die klebrige, nicht vollständig auspolymerisierte Oberfläche der Versuche.

Einige Schnittpräparate, die von einzelnen Kleinversuchen angefertigt wurden, zeigten, dass die Durchtränkung der Skeletteilchen mit Giessharz noch nicht genügt.

Ein Grossversuch, der mit der brauchbarsten Zusammensetzung aus dieser Versuchsreihe durchgeführt wurde, erwies sich als nicht verwendbar. Es waren Spannungsrisse und fächerförmige Spaltbildungen vorhanden, weit entscheidender für die Unbrauchbarkeit dieser Mischung war jedoch das nicht restlos durchtränkte Knochenpräparat. Bei den durchgeführten Serienschnitten zeigten sich besonders in der Labyrinthgegend und in den Zellen des Processus mastoideus Luftblasen, die auf eine zu geringe Durchtränkungszeit schliessen liessen. Neben diesen Erscheinungen machte sich eine deutliche Trübung des Kunststoffes im Objekt bemerkbar. Dadurch wurde die Transparenz herabgesetzt. Zurückzuführen sind diese Störungen der optischen Qualität auf den schädigenden Einfluss des Alkohols auf das Polymerisationsmaterial.

Folgerung: Auch in Reihe 3 tritt die Gelatinationsphase noch zu schnell ein. Blasen- und Rissbildungen lassen sich dadurch nicht vermeiden. Ebenso muss die Vorbereitung der Präparate noch sorgsamer und exakter durchgeführt werden, um den Alkohol weitgehendst aus den Knochenteilchen zu verdrängen.

K 25 R wird wegen seiner den Polymerisationsvorgang zu stark beschleunigenden Wirkung in den folgenden Versuchen nicht mehr verwendet.

4) Polymerisationsversuche mit Leguval T 20, MAK-Katalysator, CO-Beschleuniger und Styrolzusätzen (Versuch 23 - 39)

Vorbemerkung: Aus den vorhergehenden Versuchen war zu ersehen, dass sowohl eine Verlängerung des Polymerisationsvorganges angestrebt als auch eine Verringerung der Viskosität erreicht werden sollte. Ersteres wurde in der folgenden Versuchsreihe durch Herabsetzung der Beschleunigermenge zu erzielen versucht. Am den Ansatz flüssiger zu gestalten, wurde dem Rohgemisch ein Zusatz bis zu 20 % Monostyrol beigemengt.

Die Vorbereitung der Knochenpräparate wurde insofern erweitert, als die Einbettungsobjekte nach der Fixierung und Etnwässerung über zweimal zwei Wochen in ein Monostyrolbad gelegt wurden, dem 2 % MAK-Katalysator zugesetzt waren.

Siehe Versuchstabelle Nr. 4!

Ergebnis: Die Polymerisationszeiten konnten verlängert und die Viskosität des Rohgemisches herabgesetzt werden. Die Spannungsrisse an der Oberfläche und die fächerförmigen Spaltbildungen im Zentrum des Polymerisationskörpers wurden gegenüber den vorhergehenden Versuchen vermindert. Lufteinschlüsse, die durch das Vermischen der einzelnen Chemikalien entstanden, konnten restlos entweichen, da die Gelierphase auch bei den höherdosierten Beschleunigerzusätzen nicht vor fünf Stunden eintrat. Die Viskosität des Polymerisationsgemisches war besonders bei den 20 %igen Styrolzusätzen durchaus brauchbar. Unangenehm fiel bei den höhergewählten Beschleunigerzusätzen die dunkelviolette Eigenfarbe des Accelerators auf, die vornehmlich bei hellen Knochenpräparaten die Eigenfarbe des Einbettungsobjektes nachteilig veränderte.

Ein Unterschied war auch bei den verschiedenen angewandten Polymerisationstemperaturen in der Qualität des auspolymerisierten Kunststoffes festzustellen. Bei der Aushärtung bei 25° Celsius ohne Wasserbad wiesen die Versuche kaum Rissbildungen auf, noch günstigere Resultate konnten bei der Härtung im 25° - Wasserbad erzielt werden, allerdings liess bei dieser Polymerisationstemperatur die Oberflächenhärte des ausgehärteten Giessharzes an Härte zu wünschen übrig. Diese Erscheinung konnte zwar bei den 45° - Wasserbadversuchen ausgeschaltet werden, doch zeigte das auspolymerisierte Harz eine derartige Zunahme von Blasen- und Rissbildungen, dass die Versuche nicht verwertet werden konnten.

Die Oberfläche dieser Polymerisationsversuche war noch klebrig, während das Zentrum bereits eine vollständige Aushärtung aufwies.

Folgerung: Die Polymerisationszeiten müssen noch weiter verlängert werden, d. h., die Katalysator- und Beschleunigerzusätze müssen reduziert werden. Wegen der stark violetten Eigenfarbe des CO-Beschleunigers ist ein Übergang auf eine andere Beschleunigerart in Betracht zu ziehen.

Die Vorbereitung der Präparate muss ebenfalls noch verfeinert werden. Obwohl in dieser Versuchsanordnung nur kleine Knochenteilchen zur Einbettung gelangten, müssen immer noch Spuren von Alkohol in ihnen vorhanden gewesen sein, da es sonst nicht zu derartig auffallenden Störungen im Polymerisationsablauf gekommen wäre.

5) Polymerisationsversuche mit

Leguval T 20, BP-Paste, Amin-
beschleuniger und Styrolzusätzen
(Versuch 40 - 55)

Vorbemerkung: In dieser Versuchsreihe wurden ein anderer Katalysator und ein anderer Beschleuniger verwendet. Einmal sollte dadurch die relativ dunkle Eigenfarbe des CO-Beschleunigers ausgeschaltet werden, andererseits untersucht wer-

den, inwieweit ein anderer Katalysator die Qualität des auspolymerisierten Giessharzes positiv beeinflussen, insbesondere, ob nicht an der Oberfläche des ausgehärteten Kunststoffes qualitative Verbesserungen erzielt werden können. Zudem musste erneut eine weitere Verlängerung der Polymerisationszeit angestrebt werden, da auch bei der letzten Versuchsreihe die Gelierphase noch zu frühzeitig eintrat. Dies hatte zur Folge, dass die Knochenpräparate ungenügend vom Giessharz durchtränkt waren. Um in dieser Versuchsreihe in dieser Hinsicht bessere Ergebnisse zu erzielen, wurden die Knochenpräparate einer anderen Vorbehandlung als bisher unterzogen: Formol- und Alkoholbehandlung wurden in der gleichen Art und Weise durchgeführt. Ebenso die Durchtränkung mit Monostyrol. Daran schloss sich eine Einbringung der Knochenpräparate über zweimal 24 Stunden in das jeweils verwendete Rohgemisch, dem noch kein Beschleuniger zugesetzt war, an. Diese Massnahme sollte eine schon frühzeitig einsetzende Durchtränkung der Skeletteile bewirken.

Siehe Versuchstabelle Nr. 5!

Ergebnis: Der in Versuchsreihe 5 verwendete Katalysator wirkte sich positiv auf das Endergebnis aus. In dieser Reihe fiel die Eigenfarbe des Beschleunigers nicht mehr ins Gewicht. Bei den Ansätzen mit einem 20 %igen Styrolzusatz war eine wesentlich hellere Farbe als die des normalen Leguval T 20 festzustellen.

Unter der Oberfläche traten diesmal starke Spannungsrisse auf. Bei den bei 25^o gehärteten Versuchen machte sich wieder die stark klebrige Oberfläche des sonst ausgehärteten Kunststoffes bemerkbar. Diese Erscheinung konnte jedoch durch Nachbehandlung bei 45^o in kürzester Zeit beseitigt werden. Nicht festgestellt konnte eine klebrige Oberfläche bei den 45^o-Versuchen werden, doch war hier im gesamten Polymerisationskörper eine deutliche Zunahme der Haar- und Spannungsrisse wahrzunehmen. Diese Fehlbildungen erklären sich so, dass sich die exogen zugeführte Wärme zu der entstehenden Polymerisationswärme addiert. Dadurch wird der Polymerisationsverlauf beschleunigt und es entsteht ein mechanisch und optisch minderwertiges Polymerisationsprodukt.

Folgerung: Wenngleich die in dieser Versuchsreihe neu eingeführten Katalysator und Beschleuniger einige Verbesserungen mit sich brachten, so müssen die Zusätze noch weiter verringert werden. Mit der Anwendung der BP-Paste stellte sich nur ein Teilerfolg ein, da sie infolge ihrer teigigen Konsistenz nur umständlich in die Rohmasse einzumengen war. Aus diesem Grunde gestaltete sich auch ihre Dosierung äusserst schwierig und die beim Mischvorgang mit-eingerührten Luftblasen entwichen nur sehr langsam.

Die Vorbereitung der Knochenpräparate ist etwas verbessert aber noch keineswegs für die Einbettung von grösseren Skeletteilen geeignet.

6) Polymerisationsversuche mit
 Leguval T 20, MAK-Katalysator,
 CO-Beschleuniger und Acetonzusätzen
 (Versuch 80 - 115)

Vorbemerkung: In dieser Versuchsreihe wurde mit der annähernd gleichen mengenmäßigen Zusammensetzung der Komponenten wie in Versuchsreihe 4 gearbeitet. Abgeändert am Mischungsverhältnis wurden lediglich die Katalysator- und Beschleunigerzusätze. Die Beschleunigerzusätze wurden auf ein Zehntel reduziert, was zwangsläufig zu einer Verlängerung der Polymerisationszeit einerseits, andererseits den Farbton des Gießharzgemisches nicht zu sehr beeinflussen dürfte. Neu hinzu kam ein 10 - 20%iger Zusatz an Azeton als Weichmacher. Grundlegend wurde in dieser Versuchsreihe im Gegensatz zu allen vorhergehenden Versuchen die Vorbereitung der Präparate abgeändert. Nach der Alkoholstufe wurden sie in Aceton gelegt und blieben dort für zweimal 24 Stunden. Ein Teil der Knochenteilchen wurde auf diese Vorbehandlung hin gleich in das Gießharzgemisch eingebracht (80 - 103), der andere Teil wurde vorher noch in eine Mischung von Aceton und T 20 (40:60) und 1 % MAK-Katalysator gelegt für zweimal 24 Stunden (105 - 115). Untersucht sollte in dieser Testreihe das unterschiedliche Verhalten verschieden vorbehandelter Gewebstückchen werden. Monostyrol wurde bei Versuch 6 nicht verwendet.

Siehe Versuchstabelle Nr. 6!

Ergebnis: In dieser Versuchsreihe zeigte die geänderte Vorbehandlung bereits Vorteile. Die Blasen in unmittelbarer Nähe des Knochenpräparates nehmen besonders bei den Versuchen 104 - 115 merklich ab, teilweise waren diese Präparate fast blasenfrei. Im auspolymerisierten Kunststoff fanden sich weniger Riß- und Fächerbildungen als in den vorhergegangenen Versuchen. Diese Verbesserung schien das Aceton zu bedingen. Nachteilig wirkte sich der höhere Acetonzusatz (20 %) allerdings auf die mechanische Festigkeit der Kunststoffe aus. Er wurde elastisch. Diese Elastizität hatte zur Folge, daß sich die Gießharzblöcke zwar leichter zersägen ließen, eine glatte und damit optisch hochwertige Oberfläche der Serienschritte aber nicht zu erzielen war.

Trotz der geringen Beschleunigerzusätze, die zwischen 0,01 und 0,02 % je nach Versuch schwanken, war teilweise noch ein Dunklerwerden der Gießharzmasse festzustellen.

Folgerung: Aceton hat sich als brauchbares Intermedium zwischen Alkohol und Gießharz erwiesen. Da sich die alkoholverdrängende Eigenschaft des Acetons verwertbar erwies, wurde es in den folgenden Versuchen weiterverwendet. Allerdings sollte der Acetonzusatz zehn Prozent nicht überschreiten, um die mechanischen Eigenschaften des auspolymerisierten Harzes nicht im negativen Sinn zu

beeinflussen. Bessere Durchtränkungsergebnisse wären unter Umständen mit einem niedrigerviskösen Polyesterrohgemisch zu erzielen.

7) Polymerisationsversuche mit

Leguval T 20, MAK-Katalysator, CO-Beschleuniger,
Aceton- und Methacrylsäuremethylesterzusätzen
(Versuch 116 - 139)

Vorbemerkung: Das in der vorangegangenen Versuchsreihe ausgetestete Aceton wird 5 bzw. 10%ig zugesetzt, um Spannungsrisse im Polymerisat zu vermeiden. Um die notwendige Dünnpflüssigkeit des Rohgemisches zur Durchtränkung der Knochenobjekte zu erreichen, wurde 10 bzw. 15 % Methacrylsäuremethylester zugemischt. Beschleuniger- und Katalysatormengen wurden kaum noch abgeändert, da sich Zusätze von 0,1 % Katalysator und von 0,02 % Beschleuniger als brauchbar erwiesen haben, d. h., die Polymerisation im Kaltversuch im Wasserbad ergab Polymerisate mit ausreichenden mechanischen und optischen Werten.

Zur besseren Durchtränkung wurden die Knochenteilchen in der Vorbereitungsphase im Anschluß an die Leguval T 20 - Acetonmischung noch in ein Gemisch von Leguval T 20 - Methacrylsäuremethylester (entstabilisiert) gebracht. Diese Mischung bestand aus 70 Teilen T 20 und 30 Teilen Methacrylsäure, 0,1 % MAK-Katalysator war hinzugefügt. Die Kleinpräparate wurden darin über zweimal 24 Stunden belassen, ehe sie in das eigentliche Polymerisationsgemisch überführt wurden.

Siehe Versuchstabelle Nr. 71

Ergebnis: Deutlich treten in diesen Versuchen, wie bisher in allen vorhergehenden Testreaktionen, Schrumpfungerscheinungen zutage. Die in Versuchsreihe 6 aufgetretene übermäßige Elastizität konnte durch den geringeren Acetonanteil beherrscht werden. Obwohl die Dosierung des Beschleunigers und des Katalysators niedrig gehalten war, fanden sich bei den Ansätzen mit 0,2 % MAK-Katalysator und mehr als 0,02 % CO-Beschleuniger wieder ein merkbares Auftreten von Bläschen und Rißbildungen im ausgehärteten Kunststoff. Diese Polymerisationsfehler machten sich bei einem Zusatz von 0,04 % Beschleuniger störend bemerkbar.

Allerdings wiesen die gleichen Versuche keine klebrige Oberfläche auf. Bei den übrigen Versuchen konnte dieser Nachteil durch Nachhärten bei 45° Lufttemperatur über einen Zeitraum von 48 Stunden beseitigt werden.

Die Schnitte, die von einzelnen Versuchen dieser Reihe angefertigt wurden, zeigten im Durchschnitt bessere Ergebnisse als alle bisherigen Proben. Dies schien vor allem auf die verfeinerte Vorbereitung der Skelettstückchen zurückzuführen zu sein, als auf die verzögerten Gelier- und Polymerisationszeiten, die in diesen Versuchen nur geringfügig von denen der vorhergehenden Versuchsreihe abwichen.

Diese bei den Kleinversuchen teilweise erzielten Forderungen lassen sich aber bei der Einbettung von Felsenbeinen nur dann erreichen, wenn die Gelatinationsphase nicht vor fünf Tagen einsetzt und die Zeit bis zur vollkommenen Aushärtung mindestens den gleichen Zeitraum in Anspruch nimmt.

Folgerung: Den Schnittpräparaten zur Folge muß eine noch sorgsamere Vorbereitung der Knochenpräparate erfolgen, da sie noch nicht in allen Forderungen den gestellten Erwartungen genügen. Bei einem Großversuch war die Durchtränkung in den Zellen des Processus mastoideus und im Innenohr schon besser, doch ist es wahrscheinlich, daß sich bei weiter verlängerter Vorbereitungszeit die Resultate noch günstiger gestalten lassen. In erster Linie ist dabei an eine schnellere und sicherere Eliminierung des absoluten Alkohols aus den Knochenpräparaten zu denken.

8) Polymerisationsversuche mit

Leguval T 20, MAK-Katalysator, CO-Beschleuniger,
Aceton-, Me-Ester- und Methylbenzoatzusätzen
(Versuch 142 - 157)

Vorbemerkung: Neu eingeführt in diese Versuchsreihe wurde das Methylbenzoat. Nach APÁTHY hat es die Eigenschaft, Alkohol und Benzol aus dem Präparat zu entfernen. Es mußte nun untersucht werden, ob Methylbenzoat andererseits den Polymerisationsmechanismus nicht stört.

In dieser Versuchsreihe wurde deshalb auch die Vorbereitung der Knochenpräparate entsprechend abgeändert. Nach den üblichen Alkoholstufen wurden die Knochenpräparate in reines Methylbenzoat gebracht. Dort blieben sie für dreimal 24 Stunden. Anschließend wurden sie mit einem Gemisch von Methylbenzoat und Methacrylsäure (25:75) über 24 Stunden weiterbehandelt. Darauf schloß sich eine Durchtränkung mit reiner, entstabilisierter Methacrylsäure über 24 Stunden an. Erst dann wurde das Präparat in ein Gemisch von Leg. T 20 : Methacrylsäure und Aceton (75:25:5) für zweimal 24 Stunden eingebracht. Dieser Mischung war 1 % MAK-Katalysator zugesetzt.

Erst auf diese Vorbereitungen hin wurden die Skeletteile in das eigentliche Harzgemisch eingelegt. Einem Teil der Versuche (142 - 149) war Methylbenzoat bis zu 15 % eingemengt. Dazu kam noch ein Anteil an Methacrylsäure zur Herabsetzung der Viskosität. Bei den Versuchen 150 - 157 wurde Methacrylsäure nicht verwendet. Um die entsprechende Viskosität des Rohgemisches zu erreichen, wurde ein höherer Anteil Methylbenzoat zugemischt.

Diese langwierige und umständlich erscheinende Vorbereitung sollte erreichen, daß einmal der Alkohol restlos aus den Knochenpräparaten verdrängt, anderer-

seits aber eine homogene Durchtränkung der Skeletteile mit dem endgültigen Rohgemisch erfolgen sollte. Diese Forderungen bei der Vorbehandlung versprechen aber nur dann den gewünschten Erfolg, wenn von Vorbereitungsstufe zu Vorbereitungsstufe ein langsames Ansteigen der Viskosität gestattet wird.

Siehe Versuchstabelle Nr. 8!

Ergebnis: Aceton und Methylbenzoat im Polymerisationsgemisch gemeinsam verwendet, wirkten sich ungünstig auf das Endergebnis aus. Es konnte festgestellt werden, daß bei Zusätzen von zusammen mehr als 20 % Methylbenzoat und Aceton die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes empfindsam gestört wurden. Zurückzuführen war diese Erscheinung darauf, daß größere Mengen Methylbenzoat nicht ohne Nebenerscheinungen in den Kunststoff einpolymerisiert werden können. Besonders bei den Versuchen 150 - 157, bei denen dem Rohgemisch 20 % reines Methylbenzoat zugemischt waren, machte sich eine Blasenbildung im auspolymerisierten Kunststoff bemerkbar. Neben der Störung des Polymerisationsvorganges in chemischer Sicht war noch an die starke Verdunstungsneigung des Methylbenzoats zu denken, die zur Blasenbildung führte. Diese Verdunstung erklärte auch die starke Schrumpfung der ausgehärteten Testversuche.

Die in diesen Versuchen auftretende geringfügige Elastizität der auspolymerisierten Reaktionsprodukte, die auf die plastifizierende Wirkung der Zusätze von Aceton und Methylbenzoat zurückzuführen war, wirkte sich nicht mehr in diesem Maße störend aus wie bei Versuchsreihe 6. Bei Serienschnitten, die von Kleinversuchen der Testreihe 8 ausgeführt wurden, ließen sich nach dem Zersägen optisch hochwertige Schnittflächen durch gewöhnliches Polieren jederzeit herstellen. Dies war bei den Ergebnissen der Versuchsreihe 6 nicht möglich.

Infolge des hohen Prozentsatzes polymerisationsfremder Stoffe war wie in den vorhergehenden Versuchen eine gewisse Elastizität und eine klebrige Oberfläche des ausgehärteten Kunststoffes festzustellen.

Als Positivum dieser Versuchsreihe erwies sich die exakte Vorbereitung der Knochenpräparate. Bei den bei den Kleinversuchen durchgeführten Probeschnitten erwiesen sich die Skelettstückchen in allen Fällen restlos vom Gießharz durchtränkt.

Folgerung: Da Methylbenzoat die gleichen weichmachenden Eigenschaften hat wie Aceton, wäre in einer ähnlichen Reihe zu untersuchen, inwieweit der Zusatz von Aceton unterbleiben kann. Die übrige Zusammensetzung des Kunststoffgemisches genügt allen Bedingungen, die hinsichtlich Viskosität des Rohgemisches, Gelatinations- und Polymerisationsdauer, und mechanischen und optischen Qualitäten des ausgehärteten Kunststoffes verlangt werden können. Optimal war auch die Vorbereitung der Knochenpräparate. Hier war eine Änderung in der Vorberei-

ung nur mehr insoweit erforderlich, als es die jeweils betreffende Zusammensetzung des Polymerisationsgemisches erforderlich machte.

9) Polymerisationsversuche mit

Leguval T 20, MAK-Katalysator, CO-Beschleuniger,

Methylbenzoat- und Methacrylsäurezusätzen

(Versuch 158 - 173)

Vorbe merkung: Die in der Versuchsreihe aufgegriffene Idee, Aceton aus dem endgültigen Polymerisationsgemisch herauszunehmen, wurde hier ausgetestet. Nicht eliminiert sollte allerdings diese Chemikalie aus den vorbereiteten Maßnahmen werden, da sich erwiesen hatte, daß Aceton die Eigenschaft hat, sowohl Alkohol aus den Präparaten rasch und sicher zu verdrängen als auch seine geringfügig plastifizierende Wirkung einen günstigen Einfluß auf die beim Polymerisationsvorgang im Kunststoff auftretenden inneren Spannungen bewirkt. Im endgültigen Polymerisationsgemisch dieser Versuchsanordnung wurde also Aceton nicht verwendet. Es sollte versucht werden, ob Methylbenzoat die Nachteile des Acetons - Störungen im Polymerisationsverlauf und zu stark plastifizierende Wirkung - vermeiden kann.

Die Vorbereitung der Knochenpräparate erfolgte in der gleichen Weise wie im vorausgegangenen Versuch. Die Zusammensetzung der einzelnen Mischungen unterscheidet sich von Versuchsanordnung 8 lediglich durch das Fehlen des Acetons. Den bisherigen Erfahrungen zufolge dürften sich die Ergebnisse, was Polymerisationsdauer und optische Werte betrifft, kaum grundlegend ändern.

Siehe Versuchstabelle Nr. 9!

Ergebnis: Die mechanischen und optischen Werte der ausgehärteten Polymerisate sind die bis jetzt besten. Die Kleinversuche waren heller im Farbton und wiesen daneben kaum noch Rißbildungen auf. Zwar bildeten sich bei einigen Versuchen in der Nähe des Einbettungsobjektes Blasen aus, doch standen diese keinesfalls mit den Einschlüssen direkt in Verbindung. Eine Zunahme dieser unerwünschten Nebenerscheinungen war wieder bei den Versuchen festzustellen, die mit 0,2 % MAK-Katalysator, 0,02 % CO-Beschleuniger und bei 45°-Wassertemperatur ausgehärtet wurden. Eine Beobachtung, die generell bei allen bisher durchgeführten Testreaktionen festgestellt werden konnte, d. h., obwohl sich die Polymerisationszeiten auch bei diesen Versuchen um 170 Stunden bewegten, konnten die Nebenerscheinungen nicht ausgeschaltet werden.

Die in den früheren Versuchen auftretende Elastizität konnte insoweit beeinflußt werden, daß die Minderung der optischen Qualität des auspolymerisierten Harzes bei Schnitten nach dem Polieren nicht mehr ins Gewicht fiel. Ein unter den gleichen Bedingungen durchgeführter Großversuch zeigte durchaus befriedigende

Ergebnisse. Im Gießharz selbst waren keine Blasenbildungen zu registrieren. Vereinzelt liefen fächerförmige Rißbildungen vom Zentrum des Polymerisationskörpers aus in die Peripherie, doch beeinflussten diese Polymerisationsfehler kaum die optische Qualität. Serienschnitte, die von diesem Präparat angefertigt wurden, wiesen eine sehr gute Durchtränkung auch in den Zellen des Processus mastoides und in der Innenohrgegend auf.

Folgerung: Mit dieser Versuchsreihe wurden, was Klein- und Großversuche betrifft, die besten Ergebnisse mit dem Bayer-Gießharz Leguval T 20 erzielt.

Die Beschleuniger- und Katalysatorzusätze in der angewendeten Konzentration ergaben genügend lange Polymerisationszeiten, der 15%ige Methacrylsäuremethylester-Zusatz erniedrigte die Viskosität der Rohgemische weitgehend, ohne den Polymerisationsvorgang zu stören. Der 15%ige Zusatz von Methylbenzoat bewährte sich als vorzügliches Intermedium beim Übergang vom Alkohol zum Gießharz einerseits, auf der anderen Seite störte er bei dieser prozentualen Beteiligung noch nicht den Härungsverlauf, während seine plastifizierende Wirkung auf das ausgehärtete Harz noch genügend groß ist, um Spannungsrisse auszuschalten.

Kritik der Leguval-Versuche

Dem System der Leguvalversuche haften einige kleine, aber nicht übersehbare Mängel an.

Diese sind neben den vereinzelt immer wieder auftretenden Blasenbildungen und Spannungsrissen der etwas dunkle Farbton dieses Polyester-Gießharzes. Obwohl durch den Zusatz von Methacrylsäure und Methylbenzoat eine weitgehende Aufhellung eintrat, wird bei Schichtstärken von 5 cm ab die Eigenfarbe des Leguval T 20 als leicht störend empfunden.

Auch die Viskosität dieses Harztyps ist in reinem Zustand für den speziellen Verwendungszweck zu hoch, sodaß nur mit Verdünnungsmitteln wie Methacrylsäure oder Monostyrol die geeignete Dünflüssigkeit erreicht werden konnte.

Im Rahmen der Einbettungsversuche wurde deshalb auch noch ein anderer Polyesterharztyp in die Reihenuntersuchung einbezogen. Diese Möglichkeit würde auch einen Vergleich zweier verschiedener Kunststoffe erlauben.

b) Polymerisationsversuche mit dem Gießharz "Palatal P 4"
der Badischen Anilin- und Sodafabrik

Aus den vorher erwähnten Gründen sollte noch eine Versuchsreihe mit dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik herausgebrachten Palatal P 4 durchgeführt werden. Dieses in chemischer Hinsicht dem Leguval ähnliche Gießharz weist jedoch eine kleinere Farbzahl auf, zudem ist es im Rohzustand visköser. Aus diesen Gründen war unter Umständen eine bessere mechanische und optische Qualität des ausgehärteten Kunststoffes zu erwarten.

Die Vorbereitung der Knochenpräparate war die gleiche wie bei den vorhergegangenen Leguval-Versuchen. Lediglich wurde hier analog dem Leguval T 20 das BASF-Gießharz Palatal P 4 in die vorbereitenden Maßnahmen einbezogen.

Auch in der Zusammensetzung des Rohgemisches wurden keine einschneidenden Änderungen vorgenommen, da zu erwarten war, daß Gelier- und Polymerisationszeiten nur unwesentliche Abweichungen zeigen würden.

Als Katalysatoren wurden BP-Paste und MAK-Katalysator in den erprobten Dosierungen verwendet. Dazu den zu den beiden Katalysatoren spezifischen Cobalt-Beschleuniger. Zur Herabsetzung der Viskosität wurde wiederum Methacrylsäure-Methylester beigemischt. Methylbenzoat wurde wegen seiner geringfügig plastifizierenden Wirkung auf das Endprodukt beigemischt.

1) Polymerisationsversuche mit

Palatal P 4, BP-Paste, CO-Beschleuniger, Me-Säure,
Aceton- und Methylbenzoatzusätzen
(Versuch 201 - 216)

Vorbe merkung: Nach der üblichen Vorbereitung der Knochenpräparate wurden diese in das Polymerisationsgemisch eingebracht. Variiert wurden in dieser Versuchsreihe die Katalysator- und Beschleunigerzusätze und der prozentuale Anteil des Methylbenzoats. Aus einigen Einzelversuchen wurde zudem Aceton eliminiert. Der Grund dieser Versuchsanordnung war der, daß untersucht werden sollte, inwieweit Methylbenzoat allein beim Palatal P 4, die beim Härtungsvorgang auftretenden inneren Spannungen kompensieren kann.

Ausgehärtet wurden die Versuche im Wasserbad bei 25° und 45°.

Siehe Versuchstabelle Nr. 10!

Ergebnis: Eine Verbesserung der optischen Qualitäten gelang in dieser Versuchsreihe allein durch das Gießharz Palatal P 4. Am augenfälligsten ist dabei der hellere Farbton des Polymerisates. Die mit diesen Katalysator- und Beschleuniger-

zusätzen erzielten Reaktionszeiten in Verbindung mit dem beigemengten Methacrylsäuremethylester-Zusatz bewirkten durch die im Rohzustand bedingte niedrige Viskosität des Harzgemisches eine gute Durchtränkung der Knochenteilchen.

Bei den höher dosierten Zusätzen von Methylbenzoat und Aceton genügte deren plastifizierende Eigenschaft. Bei den Versuchen, bei denen kein Aceton verarbeitet wurde und zudem nur ein 5%iger Anteil an Methylbenzoat traf, machte sich eine deutliche Zunahme von spalt- und fächerförmigen Polymerisationsfehlern bemerkbar. Bei Probeschnitten stellte sich heraus, daß bei den eben erwähnten Versuchen die Durchtränkung der Einbettungsobjekte nicht voll zufriedenstellend war.

Allgemein war zu den Versuchen zu bemerken, daß besonders bei den 25⁰-Wasserbadreaktionen wie bei den Leguval-Versuchen eine klebrige Oberfläche des auspolymerisierten Kunststoffes auftrat. Diese Erscheinung konnte jedoch, wie schon vorher erwähnt, durch Nachhärten über 48 Stunden bei 45⁰ beseitigt werden.

In allen Versuchen lagen die Knochenpräparate blasen- und schlierenfrei im Gießharz. Die vorher erwähnten Polymerisationsfehler traten in weiterer Entfernung der ummantelten Präparate auf. Diese Tatsache bewies, daß die noch vorhandenen Störungen nicht auf die Vorbereitung der Skeletteile zurückzuführen war, sondern auf gewisse Unstimmigkeiten im Polymerisationsgemisch selbst.

Folgerung: Was die optische Qualität betraf, war der hellere Farbton des auspolymerisierten Klarharzes als sehr günstig anzusehen. Die Zusätze von Methacrylsäure, Aceton und Methylbenzoat bedürfen für die nächste Versuchsreihe keiner besonderen Abänderung. Ein Polymerisationsgemisch ohne Aceton bei der Palatal P 4-Reihe empfahl sich nicht, da nach den Versuchen zu schließen die auftretenden inneren Spannungen vom Methylbenzoat allein nicht aufgefangen werden konnten. Palatal P 4 schien einen größeren Prozentsatz weichmachender Chemikalien zur Erreichung eines gleichmäßigen Polymerisates zu benötigen wie Leguval T 20.

Eine Verbesserung der mechanischen Qualitäten - Vermeidung von Spannungsrissen und fächerförmigen Spaltbildungen - sollte dadurch versucht werden, daß in der nächsten Versuchsreihe anstatt der BP-Paste MAK-Katalysator verwendet wurde.

Die Vorbereitung der Einbettungsobjekte benötigte keine Verbesserungen.

2) Polymerisationsversuche mit

Palatal P 4, MAK-Katalysator, CO-Beschleuniger,
Me-Säure-, Aceton- und Methylbenzoatzusätzen
(Versuch 217 - 236)

Vorbemerkung: Der Übergang zu einem anderen Katalysator erfolgte einerseits um die mechanischen Werte des Endproduktes zu verbessern, andererseits, um

ein leichteres Einmischen des flüssigen Katalysators in das endgültige Rohgemisch zu erreichen. Geringfügig wurde nach den Ergebnissen der vorhergehenden Versuchsreihe der Acetonzusatz erhöht.

Die Vorbereitung der Knochenpräparate erfolgte in der bisher üblichen Weise.

Siehe Versuchstabelle Nr. 11!

Ergebnis: Wie schon in früheren Versuchen festgestellt wurde, imponierte auch in dieser Versuchsreihe die leichte Verarbeitbarkeit des MAK-Katalysators. Wegen seiner farblosen Beschaffenheit beeinträchtigte er weder die Helligkeit des auspolymerisierten Harzes noch führte er bei dem BASF-Klarharz zu übermäßigen Fehlbildungen während des Polymerisationsablaufs. Dieser Katalysator in Verbindung mit einem Zusatz von 5 % Aceton und 15 % Methylbenzoat ergab relativ günstige Endergebnisse. Fehlbildungen kamen nur bei den 45°-Wasserbadversuchen vor. Bei den 25°-Wasserbadversuchen traten sie nur bei Zusätzen von weniger als 5 % Methylbenzoat- und 5 % Acetonzusätzen auf.

Die Knochenobjekte wiesen überall gute Durchträngung auf. Teilweise auch bei den 45°-Wasserbadversuchen.

Folgerung: Die Polymerisationsfehler nehmen laufend ab. Es müßte noch versucht werden, ob durch weitere Herabsetzung der Katalysatormenge in dieser Hinsicht eine mögliche Verbesserung zu erzielen wäre. Ebenfalls wirkte sich die noch immer klebrige Oberfläche der auspolymerisierten Harze störend aus.

Unter Beibehaltung aller bisherigen Versuchsergebnisse müßten in einer letzten Versuchsreihe diese beiden aufgeworfenen Fragen geklärt werden.

3) Polymerisationsversuche mit

Palatal P 4, MAK-Katalysator, CO-Beschleuniger,
Me-Säure-, Aceton-, Methylbenzoat- und Stearinzusätze
(Versuch 237 - 254)

Vorbe merkung: Erneut reduziert wurde in dieser Reihe der Katalysatorzusatz, und zwar wurde mit 0,005 % Kobalt-Beschleuniger gearbeitet. Die Härungszeiten müßten den Erfahrungen aus früheren Versuchen zufolge doppelte Zeitwerte erreichen. Durch diese Abänderung ist eine langsamere und gleichmäßigere Polymerisation gewährleistet.

Um die nicht abgedeckten, der Luft ausgesetzten Oberfläche der kalthärtenden Versuche rasch und klebefrei auszuhärten, wurden den üblichen Harzansätzen 0,2 % Stearin eingearbeitet. Zur Erleichterung einer gleichmäßigen Verteilung dieser Zusätze im Harzansatz löst man Stearin zunächst in etwas Styrol unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbad und rührt sie dann als Lösung ein.

Der verringerte Katalysatorzusatz wurde auch bei den vorbereiteten Maßnahmen berücksichtigt. Den Übergangsgemischen wurden nur 0,25 % Katalysator statt bisher 1 % zugesetzt.

Siehe Versuchstabelle Nr. 12!

Ergebnis: Die Härtezeiten entsprechen den Erwartungen. Die Zeit bis zur völligen Aushärtung betrug bei den 25⁰-Wasserbadversuchen bis zu 320 Stunden. Diese Polymerisate zeigten keinerlei Blasen- und Rißbildungen mehr. Die Durchtränkung der Skeletteile war optimal wie sich bei den Probeschnitten herausstellte.

Trotz der langen Härtungszeiten zeigten sich aber bei keinem der Versuchsröhrchen klebrige Oberflächen. Durch den Zusatz von 0,2 % Stearin konnte diese Erscheinung restlos eliminiert werden, ohne daß dabei die optischen Eigenschaften des auspolymerisierten Harzes in irgendeiner Form beeinträchtigt wurden.

Zwei mit der gleichen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Reagenzien unternommenen Einbettungen von Felsenbeinen zeigten gleich gute Ergebnisse: Wassereellen, durchsichtige Gießharzmantel, keine Spannungsrisse, keine Blasenbildung und keine klebrige Oberfläche.

Die anschließend angefertigten Serienschnitte wiesen eine optimale Durchtränkung auf.

Trotz des verhältnismäßig hohen Anteils an polymerisationsfremden Materialien fanden sich im ausgehärteten Palatal P 4 keine Polymerisationsfehler vor. Ein Schmieren der Gesteinssäge, wie es bei den Leguval-Versuchen mit derart hohen Zusätzen gelegentlich vorkam, konnte hier nicht beobachtet werden. Die beim Sägevorgang entstandenen Schliffspuren an den Schnittflächen konnten durch Polieren restlos beseitigt werden.

Der Poliervorgang gestaltete sich derartig, daß sich nach dem Sägevorgang eine Behandlung der Oberfläche mit Schmirgelpapier anschloß. Dabei wurde die Oberfläche geglättet. Die Politur wurde mit Schwabbelscheiben und Polierpaste erreicht.

Schlußergebnisse aus den Polymerisationsversuchen mit Leguval und Palatal

Was die vorbereitenden Maßnahmen bei der Einbettung betreffen, so stellte sich schon in den ersten Versuchen der zur Entwässerung notwendige Alkohol als ein den Polymerisationsverlauf störendes Reagenz heraus. Das Hauptaugenmerk war deshalb auf die vollkommene Eliminierung des Alkohols aus den Präparaten zu richten.

Nach der Verdrängung des Alkohols schloß sich eine stufenweise Durchtränkung des Einbettungsobjektes mit den Gießharzgemischen an. Diese zeitraubende, aber unbedingt erforderliche Präparatevorbereitung brachte aber noch einen Vorteil mit sich: der hohe Brechungsindex der zur Vorbereitung notwendigen Chemikalien bewirkte ein Sichtbarwerden der inneren Struktur der Skeletteile. Diese Erscheinung fiel besonders bei den Serienschnitten auf.

Die bei den ersten Polymerisationsversuchen auftretenden Mängel und Fehlbildungen in der Qualität des auspolymerisierten Harzes konnten successive ausgeschaltet werden. Als wichtig bei der Einbettung stellte sich heraus einerseits eine äußerst exakte Vorbereitung der Skelettstücke anzustreben, andererseits die Eigenart der einzelnen Kunststofftypen zu erkennen und ihre Verwendung daraufhin abzustimmen.

Bei der Verarbeitung konnte z. B. festgestellt werden, daß das Gießharz der BASF bei der Präparateinbettung einen wesentlich höheren Prozentsatz polymerisationsfremder Chemikalien ohne irgendwelche Störungen einzupolymerisieren vermag, während der gleiche Anteil der selben Reagenzien bei dem Bayer-Harz zu mangelnden mechanischen Ergebnissen führt.

Beim Palatal war diese Zumengung insofern notwendig, da ansonsten die inneren Spannungen nicht zu kompensieren gewesen wären. Leguval T 20 zeigte dagegen die gleiche mechanische und optische Qualität schon bei wesentlich geringeren Zusätzen an plastifizierenden Stoffen.

Trotz der Vielzahl der den Polymerisationsvorgang störenden Faktoren konnte sowohl vom Bayer-Gießharztyp als auch vom Harz der Badischen Anilin- und Soda-fabrik eine Möglichkeit gefunden werden, um zu brauchbaren Endergebnissen zu kommen.

V E R S U C H S T A B E L L E N

A. Leguval-Versuche

B. Palatal-Versuche

Versuchstabelle Nr.1 .

Polymerisationsversuche mit : Leguval T 20, BP-Paste und Aminbeschleuniger

Nr.	Gießharz	Kat.	Beschl.	Styrol- zusatz	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
1	Leguval T 20	4%BP	1% AM	-	wie T20	wie T 20	25	< 1	XXX
2	"	"	"	-	"	"	45	< 1	XXX
3	"	"	0,5%	-	"	"	25	< 1	XXX
4	"	"	"	-	"	"	45	< 1	XXX
5	"	"	0,2%	-	"	"	25	< 2	XXX
6	"	"	"	-	"	"	45	< 1	XXX

Zeichenerklärung :

1. °C : Die Polymerisationstemperatur wird in Grad Celsius angegeben. Die Härtung wird mit Ausnahme von Versuch Nr.4 im Wasserbad durchgeführt. Im Versuch Nr.4 wird im Wasserbad (W) und ohne Wasserkühlung (L) gehärtet.
2. Polymerisationszeit : Die Polymerisationszeit wird in Stunden angegeben.
3. Fehlbildungen : Die einzelnen Versuche werden wie folgt bewertet:
- X : Keine Polymerisationsfehler feststellbar.
- XX : Geringfügige Blasen-u. Rissbildungen im Polymerisat.
- XXX : Starke Blasen-u. Rissbildungen u. klebrige Oberflächen. Versuch nicht verwertbar.

Polymerisationsversuche mit Leguval T 20, K 25 R, und BP - Paste

Nr	Gießharz T 20:K 25 R	Kat	Styrol- zusatz	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
7	8 : 2	4%BP	-	kaum ein Unter- schied zu T 20	etwas heller	25	1	XXX
8	8 : 2	"	-	"	-	45	< 1	XXX
9	8,5: 1,5	"	-	"	"	25	1	XXX
10	8,5: 1,5	"	-	"	"	45	< 1	XXX
11	9 : 1	"	-	"	"	25	1	XXX
12	9 : 1	"	-	"	"	45	< 1	XXX
13	9,5: 0,5	"	-	wie T 20	wie T 20	25	< 2	X X
14	9,5: 0,5	"	-	"	"	45	< 1	XXX
15	9,75: 0,25	"	-	"	"	25	3	X X
16	9,75: 0,25	"	-	"	"	45	< 1	XXX
17	9,9: 0,1	"	-	"	"	25	4	X X
18	9,9: 0,1	"	-	"	"	45	1	XXX

Versuchstabelle Nr. 3.

Polymerisationsversuche mit Leguval T 20, K 25 R und Styrolzusätzen, Katalysator: DP-Paste.

Nr	Gießharz T 20:K 25 R	Kat	Styrol- zusatz	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
56	9,5 : 0,5	2 %	10 %	honigartig	fast farb- los	25	30	X X
57	"	"	"	"	"	45	18	XXX
58	"	4 %	"	"	"	25	25	X X
59	"	"	"	"	"	45	13	XXX
60	"	2 %	20 %	dünflüssig	"	25	55	X X
61	"	"	"	"	"	45	20	XXX
62	"	4 %	"	"	"	25	50	X X
63	"	"	"	"	"	45	15	XXX
64	9,75:0,25	2 %	10 %	honigartig	"	25	80	X X
65	"	"	"	"	"	45	32	XXX
66	"	4 %	"	"	"	25	72	X X
67	"	"	"	"	"	45	22	XXX
68	"	2 %	20 %	dünflüssig	"	25	100	X X
69	"	"	"	"	"	45	38	XXX
70	"	4 %	"	"	"	25	92	X X
71	"	"	"	"	"	45	30	XXX
72	9,25:0,75	2 %	10 %	honigartig	"	25	44	XXX
73	"	"	"	"	"	45	14	XXX
74	"	4 %	"	"	"	25	37	XXX
75	"	"	"	"	"	45	12	XXX

Fortsetzung von Versuchstabelle Nr.3 .

Nr	Gießharz T 20BK 25 R	Kat	Styrol- zusatz	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
76	9,25:0,75	2 %	20 %	dünnflüssig	fast farb- los	25	63	XXX
77	"	"	"	"	"	45	12	XXX
78	"	4 %	"	"	"	25	40	XXX
79	"	"	"	"	"	45	10	XXX

Versuchstabelle Nr. 4

Polymerisationsversuche mit Leguval T 20, MAK-Katalysator, 30-Beschleuniger u. Styrolzusätzen

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Styrolzusatz	Viskosität	Farbe	°C	Pol.-zeit	Fehl- bildgn
23	Leg T 20	4 %	0,1 %	10 %	honigartig	wie T20	25W	17	XXX
24	"	"	"	"	"	"	25L	16	XXX
25	"	"	"	"	"	"	45W	11	XXX
26	"	"	"	"	"	"	45L	10	XXX
27	"	"	0,2 %	"	"	"	25W	12	XXX
28	"	"	"	"	"	"	25L	12	XXX
29	"	"	"	"	"	"	45W	8	XXX
30	"	"	"	"	"	"	45L	8	XXX
31	"	"	"	20 %	dünflüssig	"	25W	20	XXX
32	"	"	"	"	"	"	25L	18	XXX
33	"	"	"	"	"	"	45W	15	XXX
34	"	"	"	"	"	"	45L	15	XXX
35	"	"	0,5 %	"	"	"	25W	7	XXX
36	"	"	"	"	"	lachs- farben	25L	6	XXX
37	"	"	"	"	"	"	45W	5	XXX
38	"	"	"	"	"	"	45L	5	XXX
39	"	"	ohne	10 %	honigartig	wie T20	25L	60	X X

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Styrol- zusatz	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
40	Leg T 20	1 %	0,5%	10 %	honig- artig	wie T20	25W	160	X X
41	"	"	"	"	"	"	25L	160	X X
42	"	"	"	"	"	"	45W	120	XXX
43	"	"	"	"	"	"	45L	100	XXX
44	"	2 %	"	"	"	"	25W	140	XXX
45	"	"	"	"	"	"	25L	140	XXX
46	"	"	"	"	"	"	45W	100	XXX
47	"	"	"	"	"	"	45L	95	XXX
48	"	"	"	20 %	dünn- flüssig	lachs- farben	25W	160	X X
49	"	"	"	"	"	"	25L	160	X X
50	"	"	"	"	"	"	45W	120	XXX
51	"	"	"	"	"	"	45L	100	XXX
52	"	1 %	"	"	"	"	25W	240	X
53	"	"	"	"	"	"	25L	240	X X
54	"	"	"	"	"	"	45W	180	X X
55	"	"	"	"	"	"	45L	170	XXX

Versuchstabelle Nr. 6 .

Polymerisationsversuche mit Leg. T 20, MAK-Kat., Co-Beschleuniger und Acetonzusätzen.

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Aceton- zusatz	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
80	Leg T 20	0,8 %	0,01 %	12 %	honig- artig	schwach gelblich	25	240	X X
81	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
82	"	"	0,02 %	"	"	"	25	210	X X
83	"	"	"	"	"	"	45	130	XXX
84	"	0,6 %	0,01 %	14 %	"	"	25	260	X X
85	"	"	"	"	"	"	45	180	XXX
86	"	"	0,02 %	"	"	"	25	240	X X
87	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX
88	"	0,4 %	0,01 %	16 %	"	"	25	270	X
89	"	"	"	"	"	"	45	180	XXX
90	"	"	0,02 %	"	"	"	25	230	X X
91	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
92	"	0,2 %	0,01 %	18 %	"	"	25	270	X X
93	"	"	"	"	"	"	45	190	XXX
94	"	"	0,02 %	"	"	"	25	230	X X
95	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Aceton- zusatz	Visko- sität	Farbe	OG	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
96	Leg.T 20	0,1 %	0,01 %	19 %	dünflüssig	schwach gelblich	25	250	X
97	"	"	"	"	"	"	45	190	XXX
98	"	"	0,02 %	"	"	"	25	230	X
99	"	"	"	"	"	"	45	170	XXX
100	"	0,4 %	0,01 %	18 %	"	"	25	260	X X
101	"	"	"	"	"	"	45	170	XXX
102	"	"	0,02 %	"	"	"	25	239	X X
103	"	"	"	"	"	"	45	140	XXX
104	"	0,2 %	0,01 %	19 %	"	"	25	270	X X
105	"	"	"	"	"	"	45	180	XXX
106	"	"	0,02 %	"	"	"	25	230	X X
107	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
108	"	0,3 %	0,01 %	"	"	"	25	230	X X
109	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX
110	"	"	0,02 %	"	"	"	25	200	X X
111	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
112	"	0,1 %	0,01 %	18 %	"	"	25	280	X
113	"	"	"	"	"	"	45	190	XXX
114	"	"	0,02 %	"	"	"	25	240	X X
115	"	"	"	"	"	"	45	170	X X

Versuchstabelle Nr. 7 .

Polymerisationsversuche mit Leg. T 20, MAK-Kat., CO-Beschl., Aceton-u. Methacrylsäurezusätzen.

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Meth	Aceton	Viskösität	Farbe	°C	Pol.-zeit	Fehl.-bildgn
116	Leg T 20	0,1 %	0,01 %	15 %	5 %	dünnflüssig	lachs-	25	260	X X
117	"	"	"	"	"	"	farben	45	190	XXX
118	"	"	"	10 %	10 %	"	"	25	220	X
119	"	"	"	"	"	"	"	45	180	X X
120	"	"	0,02 %	15 %	10 %	"	"	25	240	X X
121	"	"	"	"	"	"	"	45	180	XXX
122	"	"	"	10 %	10 %	"	"	25	220	X X
123	"	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX
124	"	0,2 %	0,01 %	15 %	5 %	"	"	25	240	X
125	"	"	"	"	"	"	"	45	200	XXX
126	"	"	"	10 %	10 %	"	"	25	210	X X
127	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
128	"	"	0,02 %	15 %	5 %	"	"	25	230	X
129	"	"	"	"	"	"	"	45	190	XXX
130	"	"	"	10 %	10 %	"	"	25	200	X X
131	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Meth	Aceton	Visko- sität	Farbe	oC	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
132	Leg T 20	0,3 %	0,01 %	15 %	5 %	dünn- flüssig	lachs- farben	25	230	X X
133	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
134	"	"	"	10 %	10 %	"	"	25	240	XXX
135	"	"	"	"	"	"	"	45	150	X X
136	"	"	0,02 %	15 %	5 %	"	"	25	200	X X
137	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
138	"	"	"	10 %	10 %	"	"	25	200	X
139	"	"	"	"	"	"	"	45	160	X X

Versuchstabelle Nr. 8.

Polymerisationsversuche mit Leg.T 20, MAK-Kat., CO-Beschl., Aceton-Me.Ester-Methylbenzoatzusätze.

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Meth.E.	Aceton	M-Benzozat	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
142	Leg T 20	0,1 %	0,01 %	15 %	5 %	5 %	dünn- flüssig	fast farblos	25	240	X X
143	"	"	"	"	"	"	"	"	45	190	XXX
144	"	0,2 %	"	"	"	"	"	"	25	220	X X
145	"	"	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX
146	"	0,1 %	"	"	"	10 %	"	"	25	250	X
147	"	"	"	"	"	"	"	"	45	190	X X
148	"	0,2 %	"	"	"	"	"	"	25	210	X X
149	"	"	"	"	"	"	"	"	45	170	XXX
150	"	0,1 %	"	erfällt	"	15 %	"	"	25	230	X X
151	"	"	"	"	"	"	"	"	45	200	XXX
152	"	0,2 %	"	"	"	"	"	"	25	220	XXX
153	"	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
154	"	0,1 %	"	"	"	20 %	"	"	25	260	XXX
155	"	"	"	"	"	"	"	"	45	220	X X
156	"	0,2 %	"	"	"	"	"	"	25	220	X
157	"	"	"	"	"	"	"	"	45	160	X X

Versuchstabelle Nr. 9 .

Polymerisationsversuche mit Leg.T 20, MAK-Kat., CO-Beschl., Me-Ester- und Methylbenzoatzusätze.

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Meth.E.	M.-Benzoat	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
158	Leg T 20	0,1 %	0,01 %	15 %	10 %	sehr dünn- flüssig	fast farblos	25	220	X
159	"	"	"	"	"	"	"	45	180	X X
160	"	0,2 %	"	"	"	"	"	25	200	X
161	"	"	"	"	"	"	"	45	150	X X
162	"	0,1 %	"	"	5 %	"	"	25	240	X
163	"	"	"	"	"	"	"	45	190	X X
164	"	0,2 %	"	"	"	"	"	25	200	x
165	"	"	"	"	"	"	"	45	160	X X
166	"	0,1 %	0,02 %	"	10 %	"	"	25	240	X
167	"	"	"	"	"	"	"	45	200	XXX
168	"	0,2 %	"	"	"	"	"	25	230	X X
169	"	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX
170	"	0,1 %	"	"	5 %	"	"	25	230	X
171	"	"	"	"	"	"	"	45	180	XXX
172	"	0,2 %	"	"	"	"	"	25	210	X X
173	"	"	"	"	"	"	"	45	160	XXX

Versuchstabelle Nr.10.

Polymerisationsversuche mit Palatal P4, BP-Paste, CO-Beschl., Me-Säure-, Aceton-u. M. benzoatzusätzen.

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Meth.E.	Aceton	M. Benzoat	Viskosität	Farbe	°C	Pol.-zeit	Fehl- bildgn
201	Palat. P4	0,1 %	0,01 %	10 %	3 %	5 %	dünn- flüssig	fast farblos	25	190	X
202	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	X X
203	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	190	X
204	"	"	"	"	"	"	"	"	45	160	X X
205	"	0,2 %	"	"	"	5 %	"	"	25	160	X X
206	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	X X
207	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	200	X
208	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	XXX
209	"	0,1 %	0,02 %	"	entfällt	5 %	"	"	25	170	X X
210	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	XXX
211	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	200	X X
212	"	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
213	"	0,2 %	"	"	"	5 %	"	"	25	150	X X
214	"	"	"	"	"	"	"	"	45	120	XXX
215	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	150	X
216	"	"	"	"	"	"	"	"	45	120	X X

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Meth.E.	Aceton	M. Benzoat	Visko- sität	Farbe	oC	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
217	Palat.P4	0,1 %	0,01 %	10 %	5 %	5 %	sehr dünn- flüssig	fast farblos	25	200	X X
218	"	"	"	"	"	"	"	"	45	150	XXX
219	"	"	"	"	10 %	"	"	"	25	200	X
220	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	X X
221	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	200	X
222	"	"	"	"	"	"	"	"	45	160	X X
223	"	"	"	"	5 %	"	"	"	25	210	X X
224	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	X X
225	"	0,2 %	"	"	"	5 %	"	"	25	170	X X
226	"	"	"	"	"	"	"	"	45	130	X X
227	"	"	"	"	10 %	"	"	"	25	180	X
228	"	"	"	"	"	"	"	"	45	130	X X
229	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	170	X
230	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	X
231	"	"	"	"	5 %	"	"	"	25	180	X
232	"	"	"	"	"	"	"	"	45	130	X X
233	"	0,1 %	"	"	10 %	entfällt	"	"	25	210	X X
234	"	"	"	"	"	"	"	"	45	150	X X
235	"	"	"	"	5 %	"	"	"	25	210	X
236	"	"	"	"	"	"	"	"	45	140	X X

Versuchstabelle Nr. 12.

Polymerisationsversuche mit Pal.P4, MAK-Kat., CO-Beschl., Styrol, Aceton-und Methylbenzozatsätze.

Nr	Gießharz	Kat	Beschl	Styrol	Aceton	M.-Benzozat	Visko- sität	Farbe	°C	Pol.- zeit	Fehl- bildgn
237	Palat.P4	0,1 %	0,005%	10 %	5 %	5 %	sehr dünn- flüssig	fast farblos	25	320	X
238	"	"	"	"	"	"	"	"	45	240	X X
239	"	"	"	"	10 %	"	"	"	25	320	X
240	"	"	"	"	"	"	"	"	45	250	X
241	;	"	"	"	5 %	10 %	"	"	25	320	X
242	"	"	"	"	"	"	"	"	45	250	X X
243	"	"	"	"	"	"	"	"	25	300	X
244	"	"	"	"	"	"	"	"	45	260	X
245	"	0,2 %	"	"	"	5 %	"	"	25	270	X
246	"	"	"	"	"	"	"	"	45	220	X X
247	"	"	"	"	10 %	"	"	"	25	280	X
248	"	"	"	"	"	"	"	"	45	220	X X
249	"	"	"	"	"	10 %	"	"	25	230	X
250	"	"	"	"	"	"	"	"	45	230	X
251	"	"	"	"	5 %	"	"	"	25	260	X X
252	"	"	"	"	"	"	"	"	45	220	X X
253	"	0,1 %	"	"	10 %	entfällt	"	"	25	270	X
254	"	"	"	"	"	"	"	"	45	200	X X

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Einbettung anatomischer Präparate werden häufig Kunststoffe verwendet, unter denen die Polyesterharze besonders gute Ergebnisse zeigten.

In einem Überblick, welcher speziell die Polyesterharze, die verwendeten Katalysatoren und Acceleratoren berücksichtigt, wird über den heutigen Stand der Kunststoffchemie berichtet.

Die Einbettung großer Knochenteile ist aus technischen Gründen sehr problematisch. Handelsübliche Polyesterharze führten wegen starker Blasenbildung zu kaum befriedigenden Resultaten. Es wurden daher in vielen Versuchsreihen die einzelnen Einflußgrößen für den Polymerisationsvorgang verändert. Dabei konnten Polyesterharzgemische gefunden werden, die unter bestimmten physikalischen Bedingungen auch für große Einbettungsobjekte geeignet sind.

Daneben mußte auch die Präparatevorbereitung berücksichtigt werden. Es gelang schließlich, die Vorbereitung der Skeletteile auf das jeweilige Einbettungsgemisch abzustimmen.

Erst unter Berücksichtigung dieser beiden Komponenten konnten mechanisch und optisch hochwertige Kunststoffeinschlüsse erzielt werden.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. A. HERRMANN danken, dass ich meine Versuche und Untersuchungen in der Münchener Klinik und Poliklinik für Hals-, Nasen und Ohrenkranke durchführen konnte und mir die notwendigen Chemikalien und Apparaturen zur Verfügung gestellt wurden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. K. MÜNDNICH für die Überlassung des Themas und seine Hilfsbereitschaft bei der Ausarbeitung der Dissertation und Herrn Dr. D. ZÜHLKE für seine Anregungen und wertvollen Hinweise bei der Durchführung der Versuche.

LITERATURVERZEICHNIS

A. Allgemeine Literatur

1. Apáthy von, S.: Neuere Beiträge zur Schneidetechnik
Z. w. Mikr. B 29 (449 - 515)
2. Apáthy von, S.: Das Durchsichtigmachen als biologische
Arbeitsmethode.
Handbuch der biol. Arbeitsmethoden
Abderhalden-Verlag, Abt. 9, Teil 1
3. Barthel, K. W.: Erfahrungen mit Polestar bei der Herstellung
von Serienschnitten von Wirbeltierschädeln.
Paläontol. Z., B. 30, H. 3/4, 207 - 212, (1956)
4. Berninger, H.: Eine verbesserte Methode der Einbettung anat.
Präparate in Celodal.
Z. wiss. Mikroskopie, H 1, 32 (1952)
5. Brunner, G.: Polyesterkunstharze als Einbettungsmedium für
biologische Objekte.
Der Präparator, H 1 (1956)
6. Goslar, H. G.: Ein neues Verfahren zur Einbettung
makroskopischer Präparate.
Anat. Anz. Bd. 101, 100 - 103 (1954)
7. Hagn, H.: Neue Erfahrungen mit Polestar bei
präparativen Arbeiten.
Paläontol. Z., Bd. 30, 207 - 212 (1956)
8. Harms, H.: Celodal auf dem 6. Internationalen
Anatomenkongreß (25. - 30.7.55)
Bayer-Firmenschrift.
9. Harms, H.: Umgang mit alten Celodalpräparaten.
Der Präparator, H. 2 (1957)
10. Hedegaard, O.: Zoologische Präparate in durchsichtigem Kunststoff
(Plexiglas).
Naturwiss. Rundschau, 264 (1951)

11. Henkel, E.: Meine Erfahrung bei der Einbettung zoologischer Objekte.
Der Präparator, H. 3 (1955)
12. Hoepke, H.: Celodal, ein neues Einbettungsmittel, Richtlinien für seine Anwendung.
Z. wiss. Mikr. 56, 453 (1939)
13. Jacob, E.: Große und kleine Aufgaben eines modernen, naturwissenschaftlichen Museums.
Naturwiss. Rundschau, 466 (1952)
14. Kampmeier, O. F. and Havilland, T. N.:
On mounting of anatomical museum spesimen in transparent plastics.
Anat. Rec. 100:201, (1948)
15. Kampmeier, O. F. and Havilland, T. N.:
Plastics: Mounting of Biologic spesimens.
Medical Physics, Vol II. Chicago:
Jear-Book-Publishers, inc. (1950)
16. Kluger, J.: Neue Möglichkeiten der Schaustellung kleiner Gliederfüsser.
Der Präparator 560 (1957)
17. Lauer und Hoppe:
Eigenschaften von Plexiglas.
Deutsche med. Wochenschrift,
S. 1579 (1952)
18. Müller, F.: Verfahren zum Einbetten entemologischer Präparate in Palatal P 6
Anz. für Schädlingkunde XX8, H. 1, (1955)
19. Müller F. und Gehring, K.:
Technische Fragen der Verarbeitung von Polyesterharzen bei Einschlußpräparaten.
Der Präparator, H. 4 (1957)
20. Peters, W.: Die Einbettung kompakter anatomischer Präparate in Kunststoff.
Deutsche Tierärztl. Wochenschr., H 23/24 (1952)

21. Peters, W.: Die Einbettung von pathologischen anatomischen Organpräparaten in das Gießharz P 1.
Deutsche Schlacht- und Viehhofzeitung, H. 9 (1952)
22. Peters, W.: Die Konservierung von entomologischen und zoologischen Präparaten in dem Kunststoff P 1.
Anz. für Schädlingskunde, H. 3, 26 (1953)
23. Peters, W.: Das Celodal 2 als Einbettungsmedium für biologische Präparate.
Deutsche Schlacht- und Viehhofzeitung, N. 6 (1953)
24. Peters, W.: Die Einbettung biologischer Objekte in dem Kunststoff Celodal unter dessen Umhüllung mit einem Mantel aus Gießharz-P-Marken.
Mikroskopie und mikr. Technik, B 62, H. 5 (1955)
25. Peters, W.: Zur Technik der Dauerkonservierung von Präparaten mittels Celodal.
Der Präparator, H. 3 (1956)
26. Peters, W.: Die Erhaltung der natürlichen Farben bei der Einbettung path.-anat. Präparate in Celodal.
Der Präparator, H. 4 (1956)
27. Raizenne, H.: The Use of Thermosetting Plastic for the Preservation of Leaves in Natural Colour.
Publication Series No. 108,
Department of Agriculture,
Devision of Entomology, Ottawa, (1949)
28. Rixon, A. und Meade, M.: Paläontologische Abgußtechniken
Z. The Museums Journal in No. 12/Vol. 55 (1956)
29. Romeis, B.: Mikroskopische Technik.
München 1948, Leibnitz-Verlag,
§ 390, 392.
30. Scheuermann, H. und Tauböck, K.: Ein neues Verfahren zur Herstellung biologischer Demonstrationspräparate.
Angew. Bot., H. 4, 317 (1956)

31. Seifert, O.: Einbettung anatomischer Präparate in Celodal, Betrachtungen und Erfahrungen. Der Präparator, H. 2, (1957)
32. Selzle, H.: Die Technik der Polyesterharzeinbettung. Der Präparator, H. 1 (1956)
33. Selzle, H.: Wie werden biologische Objekte in Polyesterharz eingeschlossen? Mikrokosmos, 46. J., H. 12 (1957)
34. Stoeckhert, v. K.: Ein neues Verfahren zur Konservierung von Moorchölzern. Nachrichtenblatt für deutsche Vorzeit, H. 5/6, 145 (1939)
35. Tischer, H.: Celodal, ein Kunststoff zur Konservierung biologischer Objekte. Kunststoffe, 42. J., H. 12, 103 - 104 (1952)
36. Tschakert, F.: Das Einbetten in Polyesterharze. Der Präparator, H. 3 (1958)

B. Spezielle Literatur

37. BASF Kunststoff-Taschenbuch
Badische Anilin- und Soda-Fabrik
Ludwigshafen/Rhein
38. BASF Arbeitsanleitung für Palatal-Typen
Firmenschrift.
39. Bayer Kunststoff-Taschenbuch
Farbenfabriken Bayer-AG.
Leverkusen (1955)
40. Bayer Arbeitsanleitung für Leguval-Typen
Firmenschrift
41. Elektrochem. Werke München
Die Verwendung organischer Peroxyde als
Polymerisationskatalysatoren
(1956) Firmenschrift

42. Elektrochem. Werke München
Firmenschrift über Polymerisationskatalysatoren
43. Elektrochem Werke München
Firmenschrift über Polymerisationsbeschleuniger.
44. Frankhe und Stoeckhert
Kunststoffe, wie und wo?
Düsseldorf (1959)
45. Gnamm, H.: Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel.
6. Auflage, (1950)
46. Herberts, K.: Firmenschrift über die Arbeitsanleitung
der Standofixgießharze.
47. Houwink, D.: Chemie und Technologie der Kunststoffe.
Erscheinungsort Leipzig (1954)
48. Kitterl, H.: Farben-, Lack- und Kunststofflexikon
Stuttgart (1952)
49. Kunststofflexikon
Carl-Hauser-Verlag, München (1959)
50. Kunststoff-Taschenbuch
14. Auflage, München (1959)
51. Reichhold-Chemie
Arbeitsanleitung für Polyleite
Firmenschrift
52. Weinmann, K.: Die Chemie der Kunstharze.
Naturwiss. Rundschau, 4. J.,
521 - 526 (1951)

LEBENS LAUF

Am 30.9.1935 in Falkenau (Eger), CSR, als Sohn des Zahnarztes Karl DONATIN und seiner Ehefrau Maria, geb. Rubick, geboren.

Besuch der Volksschule in Königsberg (Eger) von 1941 - 1945. Sommer 1946 Aussiedlung nach Bayern.

Von 1946 - 1954 Städtische Oberrealschule in Schrobenhausen mit dem Reifezeugnis vom Juni 1954.

Von 1954 - 1959 Universität München, 9 Semester Zahmedizin. Staatsexamen Sommersemester 1959.

Seit 1.7.1959 als Volontärassistent in der chirurgischen Abteilung der Klinik für Zahn- Mund und Kieferkranke der Universität München.

